

ETUDES SUR LES DÉRIVÉS
DES
TOLUQUINOLÉINES
ET DE LA
MÉTA-XYLOQUINOLÉINE.

DISSERTATION
PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITÉ DE BÂLE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PAR
EMILE TRAUTMANN
DE WOERTH SUR SAUER (ALSACE).

BÂLE
IMPRIMERIE EMILE BIRKHAUSER
1891.

ETUDES SUR LES DÉRIVÉS
DES
TOLUQUINOLÉINES
ET DE LA
MÉTA-XYLOQUINOLÉINE.

DISSERTATION
PRÉSENTÉE A LA
FACULTÉ DES SCIENCES
DE
L'UNIVERSITÉ DE BÂLE
POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES
PAR
EMILE TRAUTMANN
DE WOERTH SUR SAUER (ALSACE).

BÂLE
IMPRIMERIE EMILE BIRKHAUSER
1891.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548817_0050

À MES CHERS PARENTS



TÉMOIGNAGE DE PROFONDE RECONNAISSANCE.

Ce travail fut exécuté dans le courant de l'année 1889—1890
au laboratoire de l'école de chimie de MULHOUSE (Alsace).

Qu'il me soit permis d'exprimer à cet endroit mes sincères
remercements à mon cher et vénéré maître, Monsieur le Professeur
E. NOELTING, qui pendant toute la durée de mes études m'a
secondé avec beaucoup d'intérêt de ses précieux conseils.

ETUDES SUR LES DÉRIVÉS DES TOLUQUINOLÉINES ET DE LA MÉTA-XYLOQUINOLÉINE.

De nombreux dérivés de substitution de la quinoléine ont été étudiés à fond; il n'en est pas de même des produits qui dérivent des toluquinoléines et des xyloquinoléines.

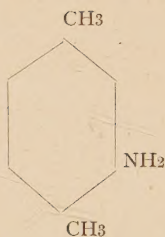
Les toluquinoléines ont été préparées en premier lieu par M. Shraup ¹⁾ en chauffant les toluidines avec un mélange d'acide sulfurique, de glycérine et du nitrotoluol correspondant à la toluidine employée. Parmi les cinq xyloidines qui peuvent se transformer en bases quinoléiques, trois seulement ont été soumises à la réaction de M. Shraup.

M. Berend ²⁾ a ainsi préparé trois xyloquinoléines. De toutes ces bases quinoléiques on ne connaît que fort peu de dérivés de substitution, dont quelques uns sont décrits très superficiellement dans des brevets. Il a donc semblé intéressant de compléter les connaissances sur ces produits.

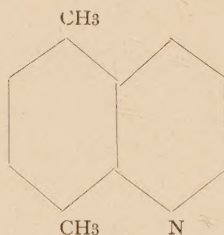
La métatoluquinoléine étant moins facilement accessible que l'ortho et la paratoluquinoléine, je l'ai exclue de mes recherches. De même je ne me suis occupé que de la xyloquinoléine ordinaire, c'est-à-dire de celle qui dérive de la métaxyloidine ordinaire.

¹⁾ Monatshefte für Chemie 2 p. 153 et 2 p. 381. Berliner Berichte 15 p. 2255.

²⁾ Berliner Berichte 17 p. 1489 et 2716. 18 p. 3165.



et qui par conséquent doit avoir la constitution:



Les toluquinoléines et la xyloquinoléine ont été préparées suivant le procédé de M. Shraup en chauffant l'amine avec de la glycérine, de l'acide sulfurique et le carbure nitré correspondant à l'amine employée.

Mentionnons ici qu'en chauffant ce mélange suffisamment longtemps on arrive très bien à faire entrer toute la base en réaction. On peut facilement se convaincre si la réaction est terminée en prélevant un petit échantillon du produit de la réaction, le versant dans l'eau, le diazotant et le copulant ensuite avec un phénol quelconque. Tant qu'il y a encore formation de dérivé azoïque on continuera à chauffer. De cette manière on obtient de suite un produit exempt de base diazotable et on évite ainsi la purification de la base quino-léique au moyen de l'acide chromique ou de l'acide nitreux.

C'est un fait bien connu que la quinolisation avec de grandes quantités de base primaire est une réaction très vive et que pour peu qu'on chauffe un peu trop fortement au début, la réaction devient tellement tumultueuse qu'on risque souvent à avoir des pertes. Cet inconvénient ne se présente plus si dans la réaction de M. Shraup on remplace l'amine libre par son dérivé acétilique. Dans ce cas la réaction n'est pas vive

du tout; au fur et à mesure que le dérivé acétylique se saponifie il entre de suite en réaction pour se transformer en base quinoléique.

Cette méthode a seulement été essayée avec l'acétométaxylidine, mais il est évident qu'elle doit aussi pouvoir être employée pour d'autres bases, excepté pour celles dont le dérivé acétylique ne se saponifie que très difficilement. Cette modification se recommande surtout si, pour obtenir l'amine primaire à l'état pur, on est obligé de la purifier au moyen de son dérivé acétylique, comme c'est précisément le cas pour la métaxylidine asymétrique.

Pour la préparation de la xyloquinoléine d'après ce procédé, j'ai employé les proportions suivantes:

170	gr. acétométaxylidine
340	» acide sulfurique concentré
360	» glycérine
68	» nitrobenzine

On chauffe pendant environ 36 heures.

Le rendement en base quinoléique ne diffère guère de celui qu'on obtient en partant de la xylidine libre.

La nitration de la quinoléine a été effectuée en premier lieu par M. Königs¹⁾ qui a employé un très grand excès d'acide nitrique fumant en présence d'acide sulfurique concentré.

Cette méthode a été légèrement modifiée par MM. Claus et Kramer²⁾. Ces derniers chimistes se servent aussi d'un très grand excès d'acide nitrique fumant en présence d'acide sulfurique concentré. Suivant les conditions ils obtiennent alors soit un mélange de deux dérivés mononitrés et d'un dérivé binitré ou encore obtiennent-ils quatre produits différents, c'est-à-dire deux dérivés mononitrés et deux dérivés binitrés.

Comme il n'y a pas d'indication sur la nitration de la quinoléine avec la quantité théorique d'acide nitrique, il a semblé intéressant de voir s'il était possible d'arriver à une

¹⁾ Königs, Berliner Berichte 12 p. 449.

²⁾ Claus et Kramer, Berliner Berichte 18 p. 1243.

nitration complète en ne prenant qu'une molécule d'acide nitrique sur une molécule de quinoléine.

En dissolvant la quinoléine dans beaucoup d'acide sulfurique et ajoutant ensuite le mélange sulfo-nitrique à la température ordinaire, il reste toujours de la quinoléine inattaquée. Si cependant on remplace l'acide sulfurique ordinaire par l'acide sulfurique légèrement fumant, on arrive à compléter la nitration avec une molécule d'acide nitrique.

Le mieux est de dissoudre la quinoléine dans environ 10 parties d'acide sulfurique contenant 100 % de H_2SO_4 , d'ajouter à froid un mélange d'acide nitrique (une molécule pour une molécule de quinoléine) et d'acide sulfurique à 100 %.

Dans ce mélange on ajoute alors autant d'acide sulfurique fumant pour que toute l'eau qui se trouvait dans l'acide nitrique et celle qui a pris naissance par suite de la nitration soit absorbée par l'anhydride sulfurique et transformée en H_2SO_4 . Il faut donc s'arranger de manière à avoir après la nitration un acide sulfurique à 100 % de H_2SO_4 ayant en dissolution la nitroquinoléine.

Pour terminer la réaction on laisse reposer ce mélange pendant deux ou trois jours, ou bien on le chauffe pendant quelque temps au bain-marie. D'après ce procédé il se forme un mélange des deux nitroquinoléines qui se forment aussi suivant le procédé de MM. Claus et Kramer, mais à côté de ces deux produits il ne se forme pas de binitroquinoléine.

Le rendement en produit nitré brut est pour ainsi dire théorique.

Quelques essais ont démontré que les toluquinoléines et la xyloquinoléine mentionnées ci-dessus se nitrent beaucoup plus facilement que la quinoléine même.

Ana-nitro-paratoluquinoléine.

NO_2

CH_3

La paratoluquinoléine se laisse facilement transformer en dérivé nitré en traitant sa solution dans l'acide sulfurique concentré par un mélange sulfo-nitrique. La quantité d'acide sulfurique employée paraît être sans influence sur la marche de la nitration; quelle que soit la quantité d'acide sulfurique employée, il ne se forme toujours qu'un seul dérivé nitré. De même est-il à remarquer que le produit obtenu en nitrant à la température du bain-marie est identique avec le produit qui se forme si la nitration s'effectue dans un mélange réfrigérant

Pour préparer le dérivé nitré en question, on opère avantageusement de la manière suivante :

143 gr. de paratoluquinoléine sont introduits dans
715 » d'acide sulfurique concentré.

Dans cette solution on introduit lentement un mélange de 72 cc³ d'acide nitrique d'un volume normal de 72 (d'ensité=1,39) mélangé avec 200 gr. d'acide sulfurique.

La nitration dégageant beaucoup de chaleur, il est bon de refroidir un peu si la température dépasse 100° C. Après avoir introduit tout le mélange sulfo-nitrique on abandonne le tout pendant une heure au bain-marie. Quand un échantillon versé dans l'eau et sursaturé avec la soude ne laisse plus dégager d'odeur de quinoléine on verse le produit de la réaction dans beaucoup d'eau et la solution jaune-clair qu'on obtient alors est sursaturée avec du carbonate de soude. Il se sépare alors un précipité jaune clair qui constitue le dérivé mononitré de la paratoluquinoléine. Le rendement en produit ainsi obtenu se rapproche beaucoup du rendement théorique. Le précipité bien lavé à l'eau est recristallisé dans l'alcool, et se présente

alors sous forme de petits cristaux bien développés qui à la lumière se colorent légèrement en vert. Il est presque insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude; il se dissout bien dans les dissolvants usuels. Il ne se volatilise que très difficilement avec les vapeurs d'eau. Le produit pur est fusible à 116—117°. La nitroparatoluquinoléine est une base très faible, elle forme des sels très bien cristallisés, et très facilement décomposables par l'eau.

L'analyse a donné :

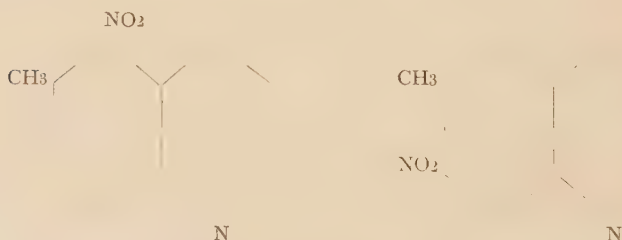
0,2726 gr. de substance fournissant 0,6488 gr. d'acide carbonique et 0,1060 gr. d'eau.

0,2 gr. de substance fournissant 26,4 cc³ d'azote à une température de 18° et une pression de 748 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9 \text{N H}_5 \begin{cases} \text{NO}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	
C	63,83 %	64,3 %
H	4,25 »	4,32 »
N	14,89 »	15,00 »

Ce produit paraît être le seul qui se forme dans la nitration de la paratoluquinoléine, je n'ai pas réussi à séparer un autre isomère du dérivé nitré brut.

En ce qui concerne la constitution de la nitroparatoluquinoléine elle doit être exprimée par l'une des deux formules suivantes :



car on verra plus loin que le même produit se forme en soumettant la nitroparatoluidine :

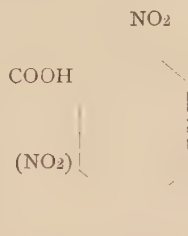


à la réaction de M. Shraup.

La nitroparatoluquinoléine doit donc contenir le groupe nitro dans le noyau benzolique et dans la position ortho vis-à-vis du groupe méthyle.

Plusieurs essais ont été faits pour décider en faveur de l'une ou de l'autre formule.

Par oxydation du méthyle dans la nitroparatoluquinoléine on aurait du obtenir l'acide



N

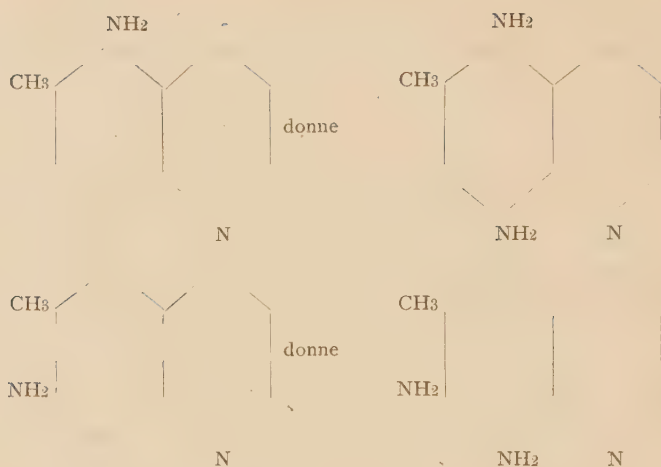
carboxylique correspondant, et par élimination du carboxyle il se serait alors formé suivant le cas l'ana ou la métanitroquinoléine.

De même le dérivé acétylique de l'amidotoluquinoléine correspondante aurait-il du fournir l'ana-amido ou la méta-amidoquinoléine.

Tous les essais faits pour oxyder le méthyle n'ont donné aucun résultat.

L'amidotoluquinoléine obtenue par réduction du dérivé nitré se combine facilement aux dérivés diazoïques pour fournir des dérivés amido-azoïques. Par réduction de ces produits il se forme une diamidotoluquinoléine.

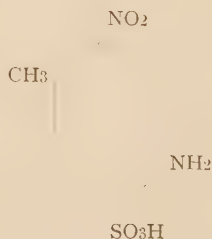
Si la première formule explique la constitution de la nitroparatoluquinoléine, on devrait alors obtenir une paradiamine. Si le produit en question était par contre un dérivé méta il faudrait qu'il y ait formation d'une orthodiamine.



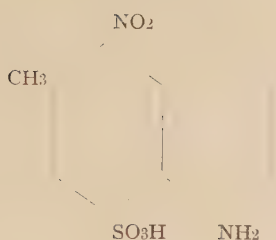
La diamine a été préparée par réduction du dérivé amido-azoïque obtenu avec l'acide diazonaphtionique et l'amidotoluquinoléine; mais toutes les réactions servant à distinguer les orthodiamines des paradiamines dans la série benzolique font défaut avec la diamine obtenue ainsi.

En soumettant à la réaction de M. Shraup la nitroparatoluidine substituée en ortho vis-à-vis du groupe amide, on doit évidemment arriver à un dérivé quinoléique de constitution connue. En éliminant alors le groupe qui se trouve maintenant en ortho vis-à-vis de l'azote quinoléique, il doit évidemment se former une nitroparatoluquinoléine de constitution connue.

Ainsi:



l'acide orthonitroparatoluidine-méta sulfonique devrait donner une paratoluquinoléine ananitrée et orthosulfonée:

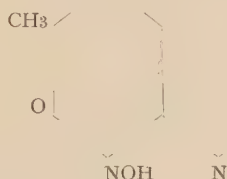


Par élimination du groupe sulfo il se formerait alors l'anantroparatoluquinoléine. Mais malheureusement l'acide sulfonique de l'orthonitroparatoluidine préparée suivant les indications de M. Foth¹⁾ ne se laisse pas transformer en dérivé quinoléique.

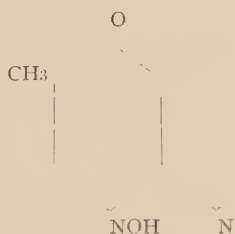
En traitant l'oxyparatoluquinoléine préparée au moyen du dérivé nitré par de l'acide nitreux, on obtient un dérivé nitrosé qui a la propriété de se fixer sur les mordants; ainsi il teint le coton mordancé en fer en belle nuance verte.

D'après les recherches de M. Kostanecki cette propriété ne revient qu'aux quinoximes contenant le groupe oxime en ortho vis-à-vis du groupe $=\text{C}=\text{O}$.

Si l'on considère les formules des deux quinoximes théoriquement possibles, on serait tenté d'adopter comme formule de constitution la suivante :



en rejetant la formule:

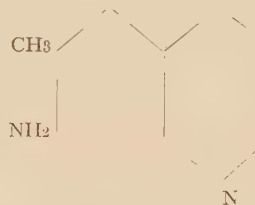


¹⁾ Annalen 230 p. 300.

comme n'expliquant pas la propriété de tirer sur mordant que l'oxime en question possède à un degré très prononcé.

On arriverait donc à considérer la nitroparatoluquinoléine comme étant un dérivé méthanitré. Contrairement à cela on a pu démontrer que la nitroparatoluquinoléine contient le groupe nitro dans la position ana.

Si l'amidotoluquinoléine a la constitution suivante :



elle devrait sans doute fournir une méthylphénanthroline de la constitution :



en la chauffant avec de l'acide sulfurique et de la glycérine en présence d'un oxydant, et cette méthylphénanthroline devrait être identique avec celle que MM. Shraup et Fischer ¹⁾ ont obtenu en partant de la métatolylènediamine.

Il a été fait une série d'essais pour obtenir la méthylphénanthroline en chauffant l'amidotoluquinoléine avec de l'acide sulfurique, de la glycérine et de la nitrobenzine ou de l'acide picrique, mais jamais on n'a pu obtenir la moindre trace de méthylphénanthroline. Le produit de la réaction a été versé

¹⁾ Shraup et Fischer, Monatshefte 5 p. 523.

dans de l'eau et puis sursaturé avec de la soude caustique. Le précipité brun-noir qui s'obtient ainsi a abandonné à la benzine bouillante un peu d'un produit basique fusible à température élevée et ne contenant pas de méthylphénanthroline.

Des essais parallèles ont été faits avec l'amidoorthotoluquinoléine de la constitution :



qui théoriquement devait aussi fournir la même méthylphénanthroline



En chauffant 10 gr. d'amidoorthotoluquinoléine

avec 24 » de glycérine

20 » d'acide sulfurique concentré

2 » d'acide picrique

pendant deux à trois heures, l'amidotoluquinoléine a disparu. En versant ensuite dans de l'eau et rendant alcalin au moyen de la soude caustique, il se sépare un goudron noir. Ce dernier a été extrait plusieurs fois à la benzine bouillante, la solution benzolique a été secouée avec de l'acide sulfurique dilué jusqu'à ce que tout le produit basique eût passé dans la solution sulfurique. La solution sulfurique a ensuite été précipitée par

du bichromate de potasse et le chromate séparé a été recristallisé une fois dans l'eau. Après cela il a été décomposé par l'ammoniaque, et le produit jaunâtre qui s'est séparé a été recristallisé deux fois dans la ligroïne. Le produit blanc ainsi obtenu est fusible à 95—96°, sa solution alcoolique froide additionnée d'une solution alcoolique d'acide picrique reste claire pendant quelques instants, mais bientôt il commence à se séparer un picrate en belles feuilles jaunes pour ainsi dire insolubles dans l'alcool, même quand il est bouillant, et qui sont fusibles à 252—253°.

D'après cela ce produit doit donc être considéré comme méthylephénanthroline. Il a été comparé à la méthylephénanthroline préparée suivant les indications de MM. Shraup et Fischer et sous tous les rapports il a été trouvé identique avec ce dernier produit.

Donc, vu la formation de la méthylephénanthroline avec l'anaamidoorthotoluquinoléine

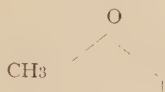


et la non-formation avec l'amidoparatoluquinoléine, on est forcé à admettre pour cette dernière la formule



Tous les dérivés de la paratoluquinoléine qui seront décrits plus loin doivent donc contenir le groupe substituant dans la position ana.

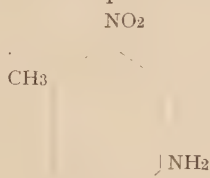
L'oxytoluquinoléine en question ayant donc l'hydroxyle en ana doit forcément fournir une oxime de la formule :



qui suivant la règle de M. Kostanecki ne devrait pas tirer sur mordant. A propos de ce produit on verra pourquoi il paraît faire exception cette règle.

Ananitroparatoluquinoléine préparée au moyen de la nitrotoluidine.

La métanitroparatoluidine employée a été préparée suivant le procédé de M. Nœlting et Collin en nitrant la paratoluidine dans 20 parties d'acide sulfurique. Sa formule est :



Pour la transformer en nitroparatoluquinoléine on opère de la manière suivante :

On chauffe pendant 8 heures à une température de 160° un mélange de :

- 10 gr. de métanitroparatoluidine
- 24 » de glycérine
- 20 » d'acide sulfurique concentré
- 2 » acide picrique.

Au bout de ce temps il n'y a plus de nitrotoluidine dans le mélange. En remplaçant l'acide sulfurique ordinaire par un

acide contenant 100⁰/₀ de H₂ SO₄, la réaction est de beaucoup accélérée et les dernières traces de base diazotable disparaissent déjà au bout d'une à deux heures.

A cause de la première réaction qui est excessivement vive, il est bon de ne pas mettre plus de 20 gr. de nitrotoluidine en travail.

Le produit de réaction est alors versé dans environ un litre d'eau, ce qui donne toujours lieu à la formation d'un peu de précipité brun. Sans filtrer on verse ce produit dans un excès de soude caustique moyennement concentrée; il se produit alors un précipité brun et une solution brune. En ce moment il se dégage une faible odeur d'ammoniaque, ce qui provient sans doute de ce que le groupe amide a été remplacé en partie par l'hydroxyle. Il y a donc sans doute un corps phénolique dans la solution alcaline, cette solution brun-foncé donne en effet un précipité avec l'acide carbonique ou l'acide acétique. Aussi si au lieu de la soude caustique on emploie le carbonate de soude pour neutraliser, le précipité devient-il goudronneux. La même chose se présente si on neutralise le liquide acide peu à peu par de la soude caustique; dans ce cas le corps phénolique se précipite aussi, goudronne le produit et ne peut plus se dissoudre dans un excès de soude. Il est donc essentiel de renverser la marche de l'opération et de verser le produit acide dans la soude.

Le précipité formé est filtré et lavé un peu à l'eau; on le traite à chaud par de l'acide chlorhydrique dilué, on sépare le liquide brun foncé d'un goudron noir et on le verse de nouveau dans un excès de soude caustique.

Le précipité a maintenant pris une couleur gris-brun; il constitue de la nitroparatoluquinoline déjà assez pure. Pour purifier on n'a qu'à la faire bouillir avec du noir animal en solution alcoolique. Par refroidissement il se sépare alors des cristaux presque incolores, et une seconde cristallisation suffit pour avoir un produit pur. Au lieu de purifier le produit avec le noir animal on peut aussi opérer de la manière suivante:

On dissout le précipité dans l'acide sulfurique dilué, on

chauffe à l'ébullition et on ajoute une solution de bichromate de potasse. Le chromate de nitroparatoluquinoléine étant peu soluble, même à chaud, se précipite en grande partie. Par une ébullition prolongée les impuretés sont oxydées, tandis que la nitrotoluquinoléine n'est pas affectée. On laisse refroidir, on filtre, le chromate qui reste comme résidu est alors dissous dans beaucoup d'eau chaude, ensuite on le décompose par de l'ammoniaque, on laisse refroidir, on filtre la nitroparatoluquinoléine qui n'est plus que très peu colorée. On la recristallise ensuite dans l'alcool. Le rendement en dérivé quinoléique est d'environ 13 gr. Le produit est fusible à 116°—117°. Il ne diffère en rien du produit obtenu par nitration de la paratoluquinoléine.

L'amidoparatoluquinoléine et l'acétylamidoparatoluquinoléine préparées au moyen de ce produit sont identiques avec les mêmes corps obtenus avec la nitroparatoluquinoléine faite par nitration; comme points de fusion, propriétés, forme cristalline et aspect, ces produits ne montrent aucune différence.

L'analyse a donné:

0,2413 gr. de substance donnant 32 cc³ d'azote à une température de 19° et une pression de 752 mm.

Théorie pour		Expérience
$\text{C}_9 \text{H}_5 \text{N} \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$		
N	14,89%	15,08%

Jodométhylate de la nitroparatoluquinoléine.

NO₂

CH₃

N . CH₃
J

Il se forme en chauffant la nitroparatoluquinoléine en tube scellé avec de l'iodure de méthyle à une température de 110°.

Le produit de la réaction est une masse cristalline d'une couleur jaune. Le produit est dissout dans l'alcool bouillant, par refroidissement l'iodométhylate qui est très peu soluble dans l'alcool froid se sépare en longues aiguilles jaunes. Si ces aiguilles restent pendant quelques jours en contact avec les eaux mères alcooliques, elles se transforment en rhombédres très bien développés et qui atteignent une certaine grandeur si on laisse le produit dans un repos absolu. Dans l'eau elles sont assez facilement solubles et le produit se sépare sous forme de rhombédres presque incolores, qui deviennent cependant aussi jaunes si on les sèche au dessous de 100°. Les deux modifications de l'iodométhylate fondent à une température de 189—190°. Il a un goût excessivement amer.

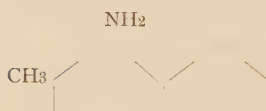
L'analyse a donné:

0,2513 gr. fournissent 20 cc³ d'azote à 14° et une pression de 732 mm.

0,3217 gr. fournissent 0,2261 gr. d'iodure d'argent.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9 \text{ N H}_5 \begin{array}{l} \diagup \text{NO}_2 \\ \diagdown \text{CH}_3 \end{array} \text{CH}_3 \text{J}$	
N	8,51 %	9,00 %
J	38,33 »	37,95 »

Amidoparatoluquinoléine.



N

Elle se forme par réduction de la nitroparatoluquinoléine au moyen du fer et de l'acide acétique. Ce réducteur est à

préférer à tous les autres, vu qu'employé même en excès, on ne risque jamais d'obtenir des dérivés hydrés de l'amidotoluquinoléine.

On traite 38 grammes de nitroparatoluquinoléine par environ 1 litre d'eau au réfrigérant à reflux; on y ajoute environ 40 à 50 cc³ d'acide acétique et puis on introduit petit à petit 24 gr. de limaille de fer. Le liquide se colore rapidement en rouge foncé. Au bout de trois à quatre heures la réduction est terminée. Le produit de la réaction est alors neutralisé avec de l'ammoniaque jusqu'à disparition de la couleur rouge, et finalement il est extrait avec beaucoup d'eau bouillante. La solution filtrée abandonne par refroidissement une abondante cristallisation d'amidotoluquinoléine qui se sépare sous forme d'aiguilles très peu colorées. Les eaux mères séparées des cristaux sont rendues acides, on les évapore à un petit volume et on rend de nouveau alcalin, il se sépare encore un peu du dérivé amido. L'amidotoluquinoléine est purifiée par recristallisation dans l'eau ou dans l'alcool dilué. Le rendement en produit brut est d'environ 90 % du rendement théorique. A l'état pur l'amidoparatoluquinoléine forme de longues aiguilles jaune-paille, fusibles à 115°. Elle est facilement soluble dans les dissolvants usuels, assez facilement dans l'eau bouillante, très peu soluble dans l'eau froide. Elle distille et sublime sans décomposition. Comme base biacide elle forme deux séries de sels, les sels monacides sont rouges, les sels biacides sont incolores ou du moins très peu colorés. Ces derniers sont dissociables par l'eau qui les dissout en rouge sans doute par suite de la formation du sel monacide.

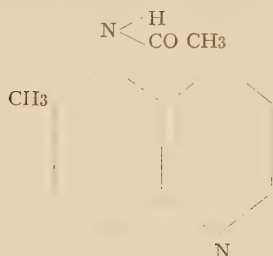
Voici le résultat de l'analyse du produit séché à 120°.

0,2488 gr. de substance ont donné 0,6908 gr. d'acide carbonique et 0,1458 gr. d'eau.

0,2035 gr. de substance ont fourni 31,8 cc³ d'azote à une température de 22° et sous une pression barométrique de 752 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9 \text{H}_5 \text{N} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	
C	75,95 %	75,73 %
H	6,33 »	6,51 »
N	17,72 »	17,51 »

Acétylamidoparatoluquinoléine.



L'acétylation de l'amidoparatoluquinoléine s'effectue très facilement; on n'a qu'à dissoudre le dérivé amidé dans peu d'acide acétique glacial, d'ajouter ensuite de l'anhydride acétique et de chauffer pendant très peu de temps. La solution de rouge foncé qu'elle était se décolore très vite. Le produit de la réaction incolore ou du moins seulement très peu coloré en jaune est versé dans l'eau et rendu ensuite alcalin au moyen de l'ammoniaque. Le dérivé acétylique séparé par refroidissement est recristallisé dans l'eau bouillante. Il se présente alors sous forme de très belles aiguilles blanches fusibles à 160°. Le produit est facilement soluble dans les dissolvants usuels, très peu soluble dans l'eau froide, peu dans l'eau chaude; il forme des sels incolores avec les acides; il se saponifie assez facilement si on le chauffe avec l'acide chlorhydrique concentré.

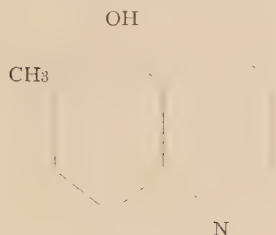
L'analyse a donné:

0,3214 gr. fournissent 0,8484 gr. d'acide carbonique et 0,1752 gr. d'eau.

0 201 gr. ont donné 24,4 cc³ d'azote à une température de 11° et une pression de 724 mm.

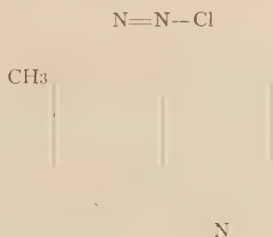
	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9 \text{H}_5 \text{N} < \begin{array}{l} \text{NH-CO CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
C	72,0 %	71,96 %
H	6,0 »	6,05 »
N	14,0 »	13,80 »

Ana-oxyparatoluquinoléine.



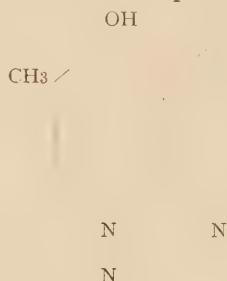
Pour préparer l'ana-oxyparatoluquinoléine on opère de la manière suivante :

On dissout 15,8 gr. d'amidotoluquinoléine dans environ 300 à 400 cc³ d'eau et 30 cc³ d'acide chlorhydrique. A cette solution refroidie vers 0° on ajoute 100 cc³ d'une solution normale de nitrite de soude. Si le dérivé amidé employé a été pur, la solution rouge-foncé se décolore complètement. Le dérivé diazoïque



ainsi obtenu est alors rapidement chauffé, jusqu'à ce que le dégagement d'azote ait cessé. Le liquide brun contient alors en solution le chlorhydrate du phénol correspondant; pour en séparer le phénol libre on l'additionne d'acétate de soude; le précipité brun qui se sépare déjà à chaud est filtré, lavé à l'eau

et recristallisé dans l'alcool en présence de noir animal. Après deux ou trois recristallisations dans l'alcool on obtient des aiguilles plates légèrement colorées en rose. Par sublimation on obtient un produit absolument incolore, si ce produit est recristallisé il reprend une faible teinte rose. Le point de fusion de l'ana-oxyparatoluquinoléine est situé à 230°. Elle est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau chaude, ne se volatilise pas avec les vapeurs d'eau. Les sels qu'elle forme avec les alcalis et les acides cristallisent bien. Avec le chlorure de diazobenzol elle fournit un dérivé oxyazoïque soluble dans les alcalis, insoluble dans l'eau et qui cristallise dans l'alcool en petites aiguilles rouges fusibles à 176°. La constitution de ce produit est probablement exprimée par la formule :



L'analyse de l'oxytoluquinoléine a donné :

0,2104 gr. ont donné 0,5820 gr. acide carbonique et 0,1136 gr. d'eau.
 0,2460 gr. ont donné 20 cc³ d'azote à 22° et une pression barométrique de 752 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9 \text{H}_5 \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array}$	
C	75,47 %	75,48 %
H	5,65 »	5,99 »
N	8,81 »	9,12 »

Paratoluquinoléine—1—4 quinone—1—oxime.

O

CH₃

NOH N

La nitrosooxyparatoluquinoléine se forme en dissolvant une molécule d'oxyparatoluquinoléine dans deux à trois molécules d'acide chlorhydrique moyennement concentré et ajoutant dans ce liquide froid une molécule de nitrite de soude. Au bout de peu de temps il se sépare un précipité cristallin jaunâtre qui constitue le dérivé nitrosé sous forme de chlorhydrate. En rajoutant encore de l'acide chlorhydrique concentré il se sépare encore plus du sel en question.

Comme la oxyparatoluquinoléine est très difficile à préparer à l'état pur en quantité tant soit peu considérable, j'ai essayé si on ne pouvait pas préparer le dérivé nitrosé en partant de l'oxyparatoluquinoléine brute. L'essai a démontré que cela peut très bien se faire, le chlorhydrate du dérivé nitrosé séparé en premier lieu n'a besoin que d'être recristallisé une fois dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré pour fournir de suite un produit tout à fait pur.

Pour séparer le nitroso de son chlorhydrate, on dissout ce dernier dans de l'eau chaude faiblement acidulée et on précipite le nitroso libre au moyen de l'acétate de soude.

La nitrosooxyparatoluquinoléine est très peu soluble dans l'eau chaude de laquelle elle se sépare sous forme d'aiguilles, très peu soluble dans la benzine et le chloroforme, assez facilement soluble dans l'acide acétique glacial, peu dans l'alcool froid. Dans l'alcool elle cristallise en belles feuilles d'une couleur jaunâtre. Elle se décompose au-dessus de 200°. Le chlorhydrate est peu soluble surtout dans un excès d'acide; il cristallise en magnifiques aiguilles jaunâtres. Le sel de soude

est insoluble dans un excès de soude caustique, il se sépare de sa solution chaude sous forme de belles feuilles jaunes.

La nitrosooxyparatoluquinoléine a la propriété de se fixer sur les mordants métalliques, ainsi sur mordant de fer elle donne un vert très vif qui est solide à la lumière et au savon.

L'analyse a donné :

0,2196 gr. ont donné 0,5142 gr. d'acide carbonique et 0,0842 gr. d'eau.

0,1878 gr. ont fourni 25,4 cc³ d'azote à une température de 23° et une pression barométrique de 746,5 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9 \text{H}_4 \text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{O} \\ \text{NOH} \end{cases}$	
C	63,83 %	63,86 %
H	4,25 »	4,26 »
N	14,89 »	14,96 »

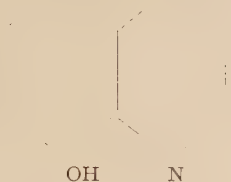
Il a déjà été mentionné plus haut que l'oxime qui vient d'être d'écrite fait exception à la règle de M. Kostanecki vu qu'elle se fixe sur la fibre mordancée quoi qu'elle contienne le groupe oxime dans la position para vis-à-vis de l'oxygène quinonique.

Les considérations suivantes feront voir comme quoi cette exception n'est qu'apparente, pourvu que la loi de M. Kostanecki soit un peu modifiée pour les dérivés quinoléiques.

Par remplacement d'un groupe CH de la naphthaline par un atome d'azote il se forme un chromogène — la quinoléine — qui contient donc le groupe chromophore —N=.

Si dans ce chromogène on introduit un groupe salifiable comme p. ex. un hydroxyle, la quinoléine se transforme en un véritable colorant, à condition que ce groupe salifiable occupe la position ortho vis-à-vis de l'azote dans le noyau benzolique.

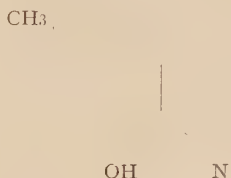
Ainsi l'orthooxyquinoléine



est un colorant qui donne sur mordant d'alumine une nuance jaune, sur mordant de fer un gris foncé. Le pouvoir colorant de ce produit est assez faible.

Toutes les orthooxyquinoléines substituées qui ont été étudiées jusqu'à présent se comportent de la même manière.

L'orthooxyparatoluquinoléine



se comporte absolument de même que son homologue inférieur.

L'oxytoluquinoléine de la constitution suivante



qui se forme en chauffant l'orthoamidoparacrésylol avec de l'acide sulfurique et de la glycérine en présence d'acide picrique partage toutes les propriétés avec les deux oxyquinoléines que nous venons de mentionner. Elle est volatile avec les vapeurs d'eau, se colore en vert avec le chlorure ferrique. Ses sels avec les acides et les alcalis sont d'une couleur jaune. Elle se fixe de même sur les mordants métalliques.

Son isomère qui contient le groupe méthyle dans la position méta



lui ressemble beaucoup, il s'en distingue cependant par son caractère moins basique, et c'est sans doute à cette propriété qu'il faut attribuer le fait qu'il tire beaucoup mieux et plus vite que ses isomères.

Sur mordant d'alumine elle donne une très belle nuance jaune-citron qui est très bien fournie.

Toutes les autres oxyquinoléines simples et substituées contenant l'hydroxyle dans une autre position qu'en ortho vis-à-vis de l'azote, ne jouissent pas de la propriété de se fixer sur les mordants métalliques, et chose curieuse, il en est de même du carbostyryle



qui cependant contient aussi le groupe salifiable en ortho vis-à-vis du groupe chromophore.

Toutes les oxyquinoléines tirant sur mordant ne peuvent évidemment avoir aucun intérêt pratique, vu qu'elles sont toutes très facilement volatiles avec les vapeurs d'eau.

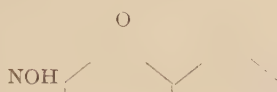
En ce qui concerne les quinoléinequinoximes elles tirent sur mordant dès qu'elles dérivent des orthoquinones, et elles ne tirent pas si elles dérivent des paraquinones, absolument comme cela a lieu dans la série naphtylique.

Mais en dehors de cela elles tirent encore toutes les fois

qu'elles contiennent un groupe salifiable en ortho vis-à-vis de l'azote.

Les exemples suivants parlent en faveur de cette manière de voir.

L'oxime de la formule :



tire en vert sur mordant de fer, vu qu'elle dérive d'une ortho-quinone.

Il en est de même de l'oxime de la constitution suivante :

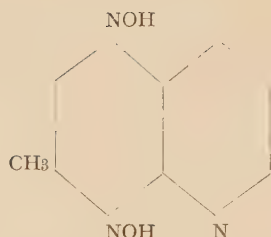


Les deux méthylequinoléinequinoximes



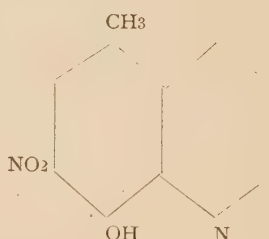
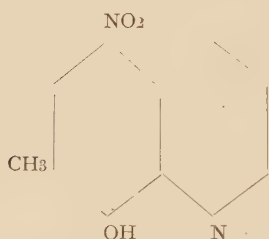
qui dérivent d'une paraquinone ne tirent pas.

Si l'on chauffe le dernier de ces deux produits en solution chlorhydrique avec de l'hydroxylamine, il se forme une dioxime qui a sans doute la constitution suivante :



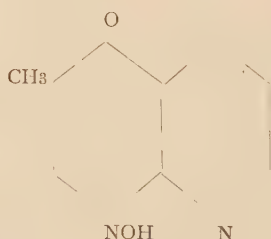
Quoique étant une paradioxime elle se fixe quand même sur mordant de fer avec une couleur verte, ce qui doit évidemment provenir de l'influence du groupe salifiable $N-OH$ se trouvant en ortho vis-à-vis de l'azote.

Les dérivés nitrés des orthooxyquinoléines se comportent vis-à-vis de la fibre mordancée absolument comme les oxyquinoléines elles-mêmes. Ainsi les deux dérivés suivants



tirent en un très beau jaune sur mordant d'alumine.

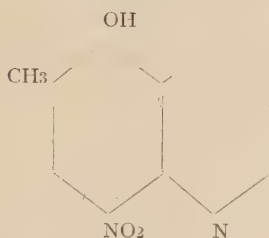
L'oxime préparée au moyen de l'anaoxyparatoluquinoléine a la constitution suivante :



Elle doit évidemment sa propriété de tirer en vert sur mordant de fer uniquement au groupe $=N-OH$ se trouvant en ortho vis-à-vis de l'azote. De tout cela il résulte donc que

la constitution de l'oxyparatoluquinoléine peut parfaitement être mise en accord avec les propriétés de son dérivé nitrosé, qui au premier abord paraissaient être un argument assez sérieux contre cette constitution.

Orthonitro-ana-oxy-paratoluquinoléine.



L'oxime décrite en dernier lieu s'oxyde assez facilement à l'état de dérivé nitré. Pour préparer ce produit, le mieux est de dissoudre l'oxime dans la soude caustique bouillante et assez diluée. Le sel de soude de l'oxime étant insoluble dans de la soude concentrée, reste dissous dans ces conditions. A la solution bouillante qui est d'une couleur brun-foncé, on ajoute du ferricyanure de potassium, bientôt le liquide devient plus clair, et au bout de quelques minutes il se sépare un précipité jaune-orange qui constitue le sel de soude du dérivé nitré.

Comme la quantité théorique de ferricyanure de potassium ne suffit pas pour produire la séparation du sel sodique en question, nous avons toujours employé un assez grand excès de cet oxydant. Comme d'autre part un excès de ferricyanure paraît aussi agir sur le dérivé nitré en le détruisant, il est bon de refroidir brusquement dès que la quantité du précipité jaune-orange n'augmente plus. Après refroidissement on filtre et le sel de soude est lavé avec de la soude caustique diluée. On le dissout dans l'eau chaude, et la solution filtrée est précipitée au moyen de l'acide acétique. Le dérivé nitré se sépare alors sous forme de précipité cristallin d'une couleur jaune.

Après une ou deux cristallisations dans l'acide acétique dilué ou dans l'alcool, le produit se présente sous forme de petites feuilles brillantes d'une couleur jaune-brun. Il forme des sels avec les acides et les bases. Il ne tire pas sur le coton mordancé au fer. En le chauffant il se décompose sans fondre préalablement.

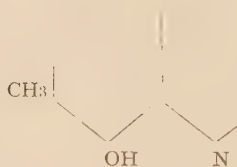
Voici les résultats de l'analyse:

0,1463 gr. de substance ont donné 17,3 cc³ d'azote à 20° et une pression barométrique de 748 mm.

Théorie pour		Expérience
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_9 \text{NH}_4 \text{---} \text{C} \text{---} \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{NO}_2 \end{array}$		
N	13,72 %	13,31 %

Mentionnons à cette place les deux nouvelles orthooxy-toluquinoléines ainsi que quelques-uns de leurs dérivés cités précédemment.

Orthooxy-méta-méthylequinoléine.



Ce produit a été préparé de la manière suivante.

On chauffe au bain de sable pendant 3 à 4 heures:

10 gr. de chlorhydrate d'amidocrésylol de la constitution



avec 24 gr. de glycérine,
20 » d'acide sulfurique,
2 » d'acide picrique.

Le produit de la réaction est dilué avec de l'eau, on neutralise l'acide sulfurique au moyen de la soude caustique et finalement on ajoute un grand excès d'acide acétique.

Le tout est maintenant soumis à la distillation avec les vapeurs d'eau. Le liquide acétique qui est jaune, est recueilli aussi longtemps qu'il précipite avec de l'ammoniaque.

Ce liquide qui contient l'acétate de la nouvelle oxyquinoléine est sursaturé avec de l'ammoniaque. Le précipité presque blanc constitue le produit presque pur. Le rendement a été 24 gr. de produit sur 30 gr. de chlorhydrate d'amidocresylol, donc à peu près 80% du rendement théorique.

Une ou deux cristallisations dans l'alcool dilué suffisent pour obtenir l'orthooxymétatoluquinoléine — comme on peut appeler ce produit — à l'état de pureté. Il se présente alors sous forme d'aiguilles incolores longues de 1 à 2 centimètres, dont le point de fusion est situé à 72—74°. Le produit distille sans décomposition, il sublime déjà assez facilement à la température du bain-marie. Son odeur caractéristique rappelle un peu celle de l'orthooxyquinoléine, dont elle partage du reste toutes les propriétés; la plus caractéristique est la coloration vert-foncé avec le chlorure ferrique.

En chauffant ce produit qui a le caractère d'un corps absolument pur, avec de l'oxyde de cuivre dans la flamme d'un bec Bunsen, la flamme se colore en vert très intense. Cette réaction servant généralement à rechercher les halogènes, on était donc conduit à admettre la présence de chlore dans ce produit. Comme cependant cette oxytoluquinoléine donne un bon rendement en oxime, laquelle ne donne pas la même réaction avec l'oxyde de cuivre, nous croyions que ce chlore était contenu comme impureté dans l'oxytoluquinoléine. Toutes les tentatives pour purifier ce corps échouèrent; le produit garda toujours la propriété en question.

Pour obtenir le corps exempt de chlore, il fallait donc

le préparer sans faire entrer du chlore dans sa préparation. Mentionnons ici que l'amidocrésylol employé avait été obtenu par réduction du



au moyen de l'étain et de l'acide chlorhydrique; il n'était donc pas impossible qu'il se fût formé un peu de



qui aurait pu donner une oxytoluquinoléine chlorée.

En employant un amidocrésylol obtenu par réduction du nitrocrésylol au moyen du sulfhydrate d'ammoniaque, on a obtenu la même oxytoluquinoléine fusible à 72—74°, qui comme la première, colorait la flamme en vert en présence d'oxyde du cuivre.

Cette coloration ne pouvait donc évidemment pas provenir du chlore; et il s'est trouvé qu'elle est caractéristique pour toutes les orthooxyquinoléines.

Ainsi l'orthooxyquinoléine et les



orthoxytoluquinoléines qui tirent sur coton mordancé colorent toutes la flamme en vert. Toutes les autres oxyquinoléines mentionnées dans ce travail ne donnent pas la même réaction.

Un dosage de chlore d'après Carius a démontré que l'orthoxy-méta-toluquinoléine ne contient pas trace de chlore.

De tout cela il résulte donc que la méthode de recherche des halogènes, qui consiste à chauffer la substance avec de l'oxyde de cuivre dans la flamme d'un bec Bunsen n'est pas applicable pour tous les corps, c'est-à-dire qu'elle peut indiquer la présence d'un halogène dans un corps qui n'en contient pas.

Voici les résultats qu'a donné l'orthooxymétatoluquinoléine à l'analyse :

0,2153 gr. ont donné 16 cc³ d'azote à 17° et 746 mm.

0,2520 gr. ont fourni 0,7013 gr. de CO₂ et 0,1253 gr. d'eau.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9 \text{NH}_5 \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$	
C	75,47 %	75,86 %
H	5,66 »	5,53 »
N	8,80 »	8,46 »

Méta-toluquinoléine —1—4—quinone— 4 oxime.

NOH



L'oxytoluquinoléine que nous venons de décrire se transforme très facilement en oxime. On n'a qu'à la dissoudre dans peu d'acide acétique glacial chaud, de diluer avec de l'eau et d'ajouter au liquide refroidi qui est légèrement coloré en jaune, la quantité théorique de nitrite de soude. Au bout de quelques

minutes il commence à se séparer un précipité jaune. Après une ou deux heures on filtre et on lave à l'eau. Comme l'oxime retient un peu d'oxy libre, il est bon de la dissoudre dans la soude diluée et chaude et de la reprécipiter au moyen de l'acide acétique. Une cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique un peu dilué, fournit alors un produit pur sous forme d'aiguilles jaunes. L'oxime est peu soluble dans les dissolvants usuels; elle se dissout dans les acides et dans les alcalis. Elle ne tire pas sur coton mordancé. Sa constitution ne peut guère être une autre que celle qui lui est attribuée en haut.

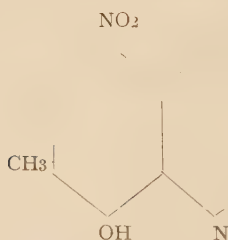
En la chauffant dans le tube capillaire elle se décompose vers 200° sans fondre.

I 0,1628 gr. ont donné 21,4 cc³ d'azote à 19° et 748 mm.

II 0,275 gr. ont donné 36,3 cc³ à 19° et 750 mm.

Théorie pour		Expérience	
C ₉ NH ₄	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NOH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} $	I	14,87 %
	N 14,86 %	II	14,87 %

Ananito-ortho-oxy-métatoluquinoleïne.



En dissolvant l'oxime que nous venons de décrire dans de la soude caustique diluée, chauffant à l'ébullition et ajoutant ensuite du ferricyanure de potassium, il se sépare bientôt un précipité jaune-orange qui n'est autre chose que le sel du dérivé nitré. On laisse refroidir, filtre et lave à la soude diluée. Le précipité est redissous dans l'eau, on filtre pour séparer quelques impuretés provenant du ferricyanure et on

sépare le nitro libre au moyen de l'acide acétique. Il se présente ainsi sous forme d'aiguilles jaunes. En le recrystalissant dans l'alcool il devient rouge, tout en restant sous forme d'aiguilles. Ces aiguilles rouges deviennent jaune très pâle quand on les recrystalise dans la benzine pour redevenir rouge après une seconde cristallisation dans l'alcool. Le produit est peu soluble dans l'eau, il se dissout dans les acides et dans les alcalis; son point de fusion est situé à 192—193°. Contrairement à l'oxime dont il dérive, il tire sur mordant.

L'analyse a donné:

0,1944 gr. de substance ont fourni 23,2 cc³ d'azote à une température de 21° et une pression barométrique de 749 mm.

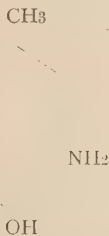
	Théorie pour	Expérience
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_9\text{NH}_4 \text{ — } \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NO}_2 \end{array}$	
N	13,72 %	13,38 %

Ortho-oxy-ana-méthylequinoléine.



Elle se prépare en chauffant:

10 gr. de chlorhydrate d'orthoamidoparacresylol avec



24 gr. de glycérine,
20 » d'acide sulfurique,
2 » d'acide picrique.

Après 3 à 4 heures on dilue avec de l'eau, rend faiblement alcalin et puis fortement acétique. En faisant passer un courant de vapeur d'eau, le dérivé quinoléique est entraîné. Le liquide fortement acétique qui a passé est sursaturé avec de l'ammoniaque; l'oxyméthylequinoléine se sépare sous forme de précipité blanc et cristallin. Le rendement a été de 65 % du rendement qu'exige la théorie. Recrystallisé une ou deux fois dans l'alcool dilué, le produit se montre en longues aiguilles sibles à 122-124°.

Il est à peu près insoluble dans l'eau froide; dans les acides et les alcalis il se dissout en jaune. Il distille sans décomposition et sublime déjà au bain-marie.

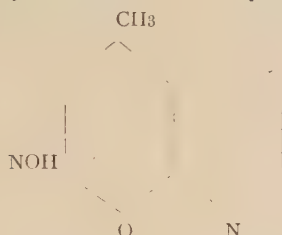
Dans toutes ses manières de se comporter il montre les plus grandes analogies avec l'orthooxy-méta-toluquinoléine; il a aussi la même odeur que cette dernière.

L'analyse a donné:

0,1575 gr. ont donné 0,4392 gr. de CO₂ et 0,0748 gr. d'eau.
0,3324 gr. ont fourni 25,1 cc₃ d'azote à une température de 16° et une pression barométrique de 746 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9\text{NH}_5 \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{cases}$	
C	75,47 %	76,05 %
H	5,66 »	5,27 »
N	8,80 »	8,64 »

Ana-méthylequinoléine—1—2 quinone—2—oxime.



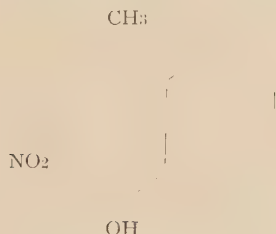
La transformation de l'ortho-oxy-ana-méthyle-quinoléine en oxime s'effectue absolument comme celle de l'ortho-oxy-métatoluquinoléine. La purification de l'oxime se fait de même en la recristallisant une ou deux fois dans l'alcool ou dans l'acide acétique un peu dilué. L'oxime ressemble beaucoup à celle décrite précédemment. Vu sa constitution elle s'en distingue cependant par sa propriété de tirer sur les mordants métalliques, propriété qui fait défaut à son isomère.

L'analyse a donné :

0,1535 gr. de substance ont donné 20,7 cc₃ d'azote à une température de 16° et une pression de 747 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_9 \text{ NH}_4 \quad \text{NOH} \\ \quad \quad \quad \text{O} \end{array} $	
N	14,86 %	15,44 %

Ortho-oxy-méta-nitro-ana-méthylequinoléine.



Elle s'obtient par oxydation de l'oxime précédente au moyen du ferricyanure de potassium. Cette oxydation se passe absolument de même que celle de l'oxime isomère.

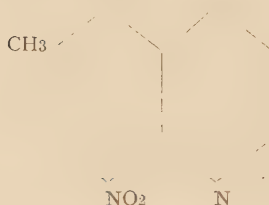
La nitro-oxy-méthylequinoléine cristallise dans l'alcool en longues aiguilles jaunes très fines; dans l'eau elle est peu soluble. Son point de fusion est situé à 205--206°.

L'analyse a donné:

0,1585 gr. de substance ont donné 19,6 cc₃ d'azote à une température de 21° et une pression barométrique de 748 mm.

Théorie pour		Expérience
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \swarrow \quad \searrow \\ \text{C}_9 \text{H}_4 \text{N} \begin{array}{l} \leftarrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{OH} \end{array} \end{array} $		
N	13,72 %	13,85 %

Orthonitroparatoluquinoléine.



L'orthonitroparatoluquinoléine ayant la constitution indiquée ci-dessus, se forme en soumettant la nitroparatoluidine de la constitution



NO₂

à la réaction de M. Shraup. En prenant comme oxydant la nitrobenzine, le rendement en nitroparatoluquinoléine est très mauvais; en remplaçant ce dernier oxydant par de l'acide picrique, les résultats deviennent beaucoup meilleur.

Les proportions suivantes ont donné un bon résultat :

Un mélange de 20 gr. de métanitroparatoluidine
de 48 » de glycérine
de 40 » d'acide sulfurique concentré
et de 4 » d'acide picrique

est chauffé au bain de sable jusqu'à ce que la réaction commence, on enlève la flamme et on laisse se terminer la première réaction qui est très tumultueuse. Après cela on chauffe au bain d'huile à une température de 150—160°, jusqu'à ce qu'on ne puisse plus constater de base diazotable dans le produit de la réaction. Ce moment est généralement atteint après avoir chauffé environ 6 heures. Si dans le mélange ci-dessus l'acide sulfurique ordinaire est remplacé par un acide contenant 100 % de H_2SO_4 la réaction se termine beaucoup plus rapidement; il arrive même parfois que la première réaction — qui dans ce cas est excessivement violente — une fois terminée il n'y a plus trace de nitrotoluidine dans le produit de la réaction. Le liquide noir-brun est versé dans environ 1 litre d'eau et le tout est alors versé dans un excès de soude caustique. Le précipité brun est filtré, lavé à l'eau et redissous dans un acide dilué et chaud; la solution brune est séparée d'un peu de goudron noir qui reste insoluble et elle est de nouveau introduite dans de la soude. Ce second précipité est beaucoup plus clair que celui qui s'est produit en premier lieu. Il constitue la nitroparatoluquinoléine déjà passablement pure seulement encore fortement colorée. Pour purifier le produit on n'a qu'à le recrystalliser de l'alcool bouillant en présence de noir animal. On peut aussi enlever les impuretés colorées en faisant bouillir le tout avec du bichromate de potasse en présence d'acide sulfurique, séparer ensuite le chromate pour ainsi dire insoluble, le décomposer avec de l'ammoniaque, et recrystalliser le produit séparé dans de l'alcool.

Le rendement en nitroparatoluquinoléine est d'environ 60% du rendement théorique.

Suivant son mode de formation ce dérivé ne peut avoir que la constitution :

CH₃

NO₂ N

L'orthonitroparatoluquinoléine est très peu soluble dans l'eau froide, de l'eau chaude elle se sépare sous forme de magnifiques aiguilles jaune-paille, ne se volatilise pas avec les vapeurs d'eau. Elle se dissout bien dans les dissolvants usuels. Le point de fusion du produit pur est situé à 122°. Ses sels bien cristallisés se dissocient très facilement en présence d'eau. Elle ne forme pas d'iodométhylate.

L'analyse a donné:

0,2315 gr. ont donné 0,5459 gr. d'acide carbonique et 0,018 gr. d'eau.

0,1973 gr. ont donné 27 cc³ d'azote à 22° et une pression barométrique de 730 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$C_9H_5N \begin{cases} NO_2 \\ CH_3 \end{cases}$	
C	63,83 %	64,31 %
H	4,25 »	4,36 »
N	14,89 »	14,87 »

Ortho-amidoparatoluquinoléine.

CH₃

NH₂ N

Pour réduire l'orthonitroparatoluquinoléine plusieurs réducteurs ont été essayés. Le fer en présence d'acide chlor-

hydrique ou d'acide acétique n'a pas donné de résultat. Le sel d'étain et l'acide chlorhydrique fournissent bien le dérivé amidé, mais à côté il se forme encore un dérivé chloré de l'amidotoluquinoléine. Il n'y a que l'hydrogène sulfuré en solution alcoolique ammoniacale qui ait donné un résultat satisfaisant. Comme le dérivé orthoamidé de la paratoluquinoléine est assez facilement volatil avec les vapeurs d'eau, il est assez facile à purifier. Pour sa préparation on n'a donc pas besoin d'employer un dérivé nitré pur, mais on peut très bien se servir d'un dérivé nitré non purifié du tout et contenant encore les impuretés qui le colorent.

L'orthonitroparatoluquinoléine brute est délayée dans l'alcool, on chauffe à l'ébullition, on ajoute un peu d'ammoniaque concentrée et on introduit un courant d'hydrogène sulfuré. Le dérivé nitré finit par se dissoudre complètement et au bout de peu de temps la réduction est terminée. Le liquide brun-foncé est versé dans un excès d'acide chlorhydrique dilué et on fait bouillir pendant quelque temps pour chasser l'hydrogène sulfuré et l'alcool. La solution rouge-brun est séparée du soufre, sursaturée avec le carbonate de soude et le dérivé amidé mis en liberté est distillé avec la vapeur d'eau.

Le produit recristallisé et sublimé quelques fois a été obtenu en aiguilles excessivement fines fusibles à 62 — 64 °. Comme il ne fondait pas nettement, j'ai essayé de toutes les manières à le purifier; mais le dérivé amidé purifié avec les plus grands soins a toujours montré le même point de fusion peu net. L'orthoamidotoluquinoléine est facilement soluble dans les dissolvants usuels; la solution aqueuse chaude se prend en une gelée lorsqu'elle se refroidit; cette gelée se compose de longues aiguilles excessivement fines; elle sublime déjà à la température du bain-marie. Le chlorhydrate est assez peu soluble, il cristallise en très belles aiguilles jaune-orangé.

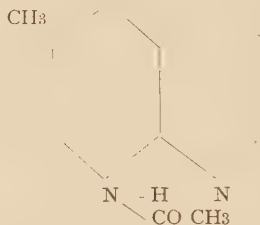
L'analyse a donné.

0,3216 gr. ont fourni 0,8979 gr. d'acide carbonique et 0,1853 gr. d'eau.

0,3786 gr. ont donné 59,6 cc³ d'azote à 16 ° et 745 mm de pression.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9 \text{H}_5 \text{N} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	
C	75,95 %	76,14 %
H	6,33 »	6,39 »
N	17,72 »	17,99 »

Acétyle-orthoamidoparatoluquinoléine.



Elle se forme très facilement en dissolvant le dérivé amidé dans peu d'acide acétique glacial et ajoutant ensuite quelques gouttes d'anhydride acétique; la couleur rouge disparaît instantanément, même à froid. On verse dans l'eau et on sursature avec de l'ammoniaque. Le produit filtré et bien lavé à l'eau est dissous dans de l'alcool chaud, à cette solution on ajoute alors de l'eau jusqu'à ce qu'il se forme un trouble persistant. Par refroidissement il se forme alors de grandes feuilles incolores fusibles à 91—92°. Dans l'eau le dérivé acétylique cristallise aussi en belles feuilles brillantes. Avec les acides il forme des sels incolores qui cristallisent bien.

L'analyse a donné:

0,2126 gr. ont donné 0,5634 gr. d'acide carbonique et 0,1179 gr. d'eau.

0,3806 gr. ont donné 48,1 cc³ d'azote à une température de 16° et une pression de 745 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9 \text{H}_5 \text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{N} - \text{CO CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	

C	72,0 %	72,27 %
H	6,0 »	6,16 »
N	14,0 »	14,44 »

Orthoxyparatoluquinoléine.

CH₃ /



En chauffant le dérivé diazoïque de l'orthoamidoparatoluquinoléine avec de l'eau il se forme le phénol correspondant. Grâce à sa volatilité avec les vapeurs d'eau, ce produit se laisse facilement purifier. Il a été facile de l'identifier avec l'oxy-paratoluquinoléine préparée par MM. O. Fischer et Wittmark ¹⁾ et M. Herzfeld ²⁾.

Ce dernier l'a obtenue en sulfonant la paratoluquinoléine à haute température et fondant l'acide sulfonique avec la potasse caustique.

Mentionnons encore ici qu'en sulfonant la paratoluquinoléine à une température de 90° au moyen de l'acide sulfurique fortement fumant on n'obtient pas l'acide orthosulfonique mais un acide

SO₃ H

CH₃

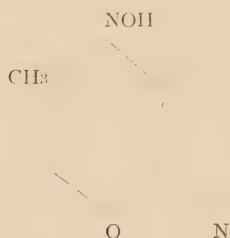


qui lors de la fusion avec la potasse donne l'anaoxy-paratoluquinoléine du point de fusion 230°.

¹⁾ Berichte 17 p. 441.

²⁾ Berichte 17 p. 1552.

Para-toluquinoléine—1—4 quinone—4 oxime.



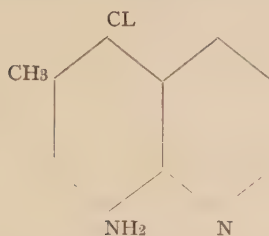
En dissolvant l'orthoxyparatoluquinoléine dans l'acide acétique glacial, ajoutant ensuite de l'eau et finalement du nitrite de soude il y a formation d'une oxime qui a probablement la constitution indiquée. Elle est purifiée par cristallisation dans l'alcool ou dans l'acide acétique dilué avec un peu d'eau. Elle forme des petites feuilles jaune-brun qui sont très peu solubles dans les dissolvants usuels. Comme toutes les oximes déjà décrites elle se décompose sans fondre vers 200°. Elle ne tire pas sur la fibre mordancée en fer, et sa constitution est sans doute exprimée par la formule ci-dessus. Nous n'avons pas réussi à oxyder cette oxime en dérivé nitré, ni avec le ferri-cyanure de potasse en solution alcaline, ni avec l'acide nitrique.

Voici les résultats de l'analyse :

0,1258 gr. de substance ont donné 16,2 cc³ d'azote à une température de 17,5° et une pression barométrique de 749 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_9 \text{ N} \quad \text{O} \\ \diagdown \\ \text{NOH} \end{array} $	
N	14.86 %	14,70 %

Ortho-amidochloroparatoluquinoléine.



Il a été mentionné plus haut qu'en réduisant l'orthonitroparatoluquinoléine avec le sel d'étain et l'acide chlorhydrique il se forme un dérivé amidé chloré à côté du dérivé amidé non chloré. Voilà comment la réduction a été faite :

On dissout :

18,8 gr. du dérivé nitré dans 50 cc³ d'acide chlorhydrique concentré d'un volume normal de 83 (densité=1,19) et dans environ 300 cc³ d'eau. Dans cette solution on ajoute lentement une solution de chlorure stanneux obtenue en dissolvant 36 gr. d'étain dans l'acide chlorhydrique. Déjà à froid il se sépare un précipité jaunâtre qui constitue sans doute le chlorostannite de la nitrotoluquinoléine. Après avoir chauffé pendant quelque temps à l'ébullition, le précipité jaune a changé en devenant rouge-brique. A ce moment le produit est rendu alcalin et on fait passer un courant de vapeur d'eau.

Les vapeurs entraînent un produit jaunâtre qui est facilement reconnu comme mélange de deux corps. L'amidotoluquinoléine n'a pas pu être séparée à l'état de pureté, mais elle a pu être identifiée en la transformant en orthooxyparatoluquinoléine. Le dérivé chloré formant un chlorhydrate encore beaucoup moins soluble dans l'acide chlorhydrique que ne l'est celui de l'amido, le tout a été transformé en chlorhydrate qui a été recristallisé deux fois. La base mise en liberté a été recristallisé deux fois dans l'alcool. On l'obtient facilement sous forme de belles aiguilles soyeuses qui atteignent une longueur de 10 centimètres; elles sont très légèrement colorées en jaune et sont fusibles à 129—130°. Très peu soluble dans l'eau, le

produit se dissout assez bien dans les dissolvants ordinaires. Ses sels monacides sont d'une couleur jaune-orange, ils cristallisent très bien, l'eau les dissocie facilement. Quant à la position de l'atome de chlore qui est entré dans le noyau sous l'influence de l'action chlorurante du SN CL_4 — réaction qui a très souvent lieu lors des réductions avec le sel d'étain et l'acide chlorhydrique — il est probable qu'il est entré dans la position para vis-à-vis du groupe amide; surtout comme le produit ne se combine plus avec les dérivés diazoïques.

Les résultats que l'analyse a donné montrent que c'est bien un dérivé monochloré qui s'est formé.

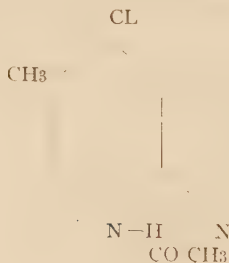
0,2449 gr. ont donné 0,5658 gr. d'acide carbonique et 0,1070 gr. d'eau.

0,2415 gr. ont donné 33 cc³ d'azote à 20° et une pression barométrique de 732 mm.

0,2736 gr. ont donné 0,15527 gr. d'argent correspondant à 0,0510246 gr. de chlore.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9 \text{ H}_4 \text{ N} \begin{cases} \text{NH}_2 \\ \text{CH}_3 \\ \text{CL} \end{cases}$	
C	62,37 %	63,01 %
H	4,68 »	4,74 »
N	14,55 »	15,04 »
CL	18,38 »	18,65 »

Acétyl-ortho-amidochloroparatoluquinoléine.



Pour préparer le dérivé acétylique de l'amidoparatoluchlor-quinoléine on dissout cette dernière dans de l'acide acétique cristallisable et on additionne un peu d'anhydride acétique, la couleur passe du jaune à l'incolore. Le produit est versé dans l'eau et sursaturé à l'ammoniaque. Le dérivé acétylique séparé est recristallisé dans l'eau ou dans l'alcool dilué. De l'eau on l'obtient en belles aiguilles soyeuses fusibles à 136—137°.

L'analyse a donné.

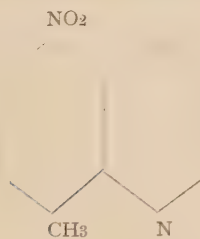
0,2366 gr. ont donné 0,5323 gr. acide carbonique et 0,1010 gr. d'eau.

0,1257 gr. ont donné 13,8 cc³ d'azote à 12° et une pression de 726 mm.

0,1304 gr. ont donné 0,06023 gr. d'argent correspondant à 0,019723 gr. de chlore.

	Théorie pour	Expérience
	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_9 \text{ H}_4 \text{ N} \text{---} \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{CO CH}_3 \\ \diagdown \text{EE} \end{array} \end{array} $	
C	61,44 %	61,36 %
H	4,69 »	4,74 »
N	11,95 »	12,34 »
CL	15,09 »	15,18 »

Ana-nitro-orthotoluquinoléine.



La nitration de l'orthotoluquinoléine s'effectue déjà très nettement dans quatre parties d'acide sulfurique concentré :

On dissout 143 gr. d'orthotoluquinoléine dans
572 gr. d'acide sulfurique concentré

et dans cette solution on introduit un mélange de 72 cc³ d'acide nitrique d'un volume normal de 72 (densité = 1,39) mélangé avec 200 gr. d'acide sulfurique.

Il n'est absolument pas nécessaire de refroidir, au contraire pour terminer la réaction on chauffe encore pendant quelque temps au bain-marie. Après cela on verse dans beaucoup d'eau et le liquide jaune clair ainsi obtenu est sursaturé au moyen du carbonate de soude. Il se sépare alors un précipité jaune clair qui est filtré et bien lavé à l'eau.

Le rendement en produit nitré brut ne diffère que de peu du rendement qu'exige la théorie. Pour purifier le produit on le recristallise dans l'alcool, il se présente alors sous forme de jolies aiguilles légèrement colorées en jaune fusibles à 93°.

Cette nitroorthotoluquinoléine est à peu près insoluble dans l'eau froide, très peu soluble dans l'eau chaude, dans laquelle elle se dissout cependant mieux que l'ananitroparatuquinoléine. Elle est aussi un peu plus volatile avec les vapeurs d'eau que cette dernière. Se dissout bien dans les dissolvants ordinaires. Ses sels bien cristallisés sont facilement décomposables par l'eau. Elle ne se combine pas à l'iodure de méthyle. Comme elle contient le groupe nitro en para vis-à-vis du groupe méthyle, elle donne avec la potasse alcoolique une réaction analogue au paranitrotoluol.

Chauffée avec de la potasse alcoolique le liquide prend d'abord une coloration violette qui passe rapidement au rouge fuchsine très intense. Au contact de l'air cette belle coloration rouge disparaît en faisant place à une couleur brun sale.

Comme produit final il doit sans doute se former un produit dans le genre de l'azoxystilbène que M. Klinger a obtenu en chauffant le paranitrotoluol avec le méthylate de soude.

Cette réaction est excessivement sensible; ainsi une solution alcoolique de la nitroorthotoluquinoléine contenant 0,00001 gr. de produit par centimètre cube donne encore très bien la ré-

action. Dans ce cas la couleur passe par le jaune, le vert pour devenir rouge-fuchsine. La coloration est encore visible dans une dilution double de celle indiquée ci-dessus.

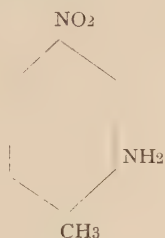
L'analyse de la nitroorthotoluquinoléine a donné:

0,159 gr. de substance ont donné 0,3725 gr. de CO_2 et 0,066 gr. de H_2O .

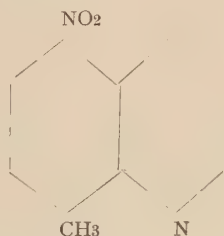
0,151 gr. de substance ont donné 19,6 cc³ d'azote à une température de 13° et une pression de 740 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$\text{C}_9\text{H}_5\text{N} \begin{cases} \text{NO}_2 \\ \text{CH}_3 \end{cases}$	
C	63,83 %	63, 9 %
H	4,25 »	4, 6 »
N	14,89 »	14,32 »

La même nitroorthotoluquinoléine se forme aussi en chauffant la paranitroorthotoluidine



avec de l'acide sulfurique, de la glycérine et un oxydant. Comme cette nitrotoluidine ne peut fournir qu'un dérivé quinoléique ayant la constitution



et que ce produit est identique avec la nitroorthotoluquinoléine obtenue par nitration de l'orthotoluquinoléine, il est évident que cette dernière doit aussi avoir la même constitution.

La paranitroorthotoluquinoléine se prépare au moyen de la nitrotoluidine de la manière suivante:

On chauffe un mélange de:

20 gr. de paranitroorthotoluidine fusible à 107°
avec 48 gr. de glycérine
40 gr. d'acide sulfurique
4 gr. acide picrique.

Pour cette réaction il y a les mêmes remarques à faire que pour la quinolisation des deux autres nitrotoluidines que nous avons déjà vu.

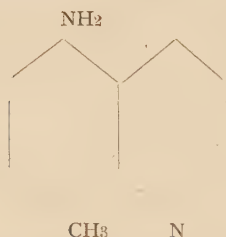
Le produit purifié de la même manière se présente sous forme d'aiguilles jaunâtres fusibles à 93°. Il ne diffère en rien de la nitroorthotoluquinoléine obtenue par nitration.

L'analyse a donné:

0,2202 gr. ont fourni 30,1 cc³ d'azote à une température de 21° et une pression de 740 mm.

Théorie pour		Expérience
$\text{C}_9 \text{H}_5 \text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{cases}$		
N	14,89 %	15,14 %

Ana-amidoorthotoluquinoléine.



L'anaamidoorthotoluquinoléine se forme avec un excellent rendement en réduisant le dérivé nitré avec le fer et l'acide acétique. En remplaçant l'acide acétique par l'acide chlorhydrique il se forme encore le dérivé amidé, mais à côté de deux autres produits qui seront décrits plus loin.

Pour la réduction on emploie :

38 gr. du dérivé nitré

1 litre d'eau

40 à 50 cc³ d'acide acétique cristallisable

24 gr. de limaille de fer.

Après avoir chauffé au réfrigérant à reflux pendant 3 à 4 heures, le liquide rouge-foncé est traité comme le produit de réduction de la nitroparatoluquinoléine. L'amidotoluquinoléine est purifiée par cristallisation dans l'eau ou l'alcool dilué. A l'état pur elle forme de longues aiguilles jaunâtres fusibles à 143°. Sous tous les rapports elle ressemble à s'y méprendre à l'amidoparatoluquinoléine décrite en premier lieu, dont elle partage toutes les propriétés.

Le monochlorhydrate cristallise en grand cristaux rouges très bien développés. Le bichlorhydrate forme de petits cristaux jaunâtres.

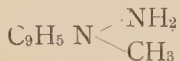
L'analyse a donné :

0,136 gr. ont donné 0,3825 gr. d'acide carbonique et 0,0825 gr. d'eau.

0,1245 gr. ont donné 19,5 cc³ d'azote à une température de 14° et une pression barométrique de 740 mm.

Théorie pour

Expérience



C 75,95 %

76,3 %

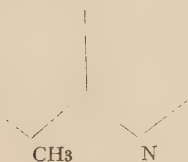
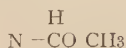
H 6,33 »

6,7 »

N 17,72 »

18,0 »

Acétyle-ana-amidoorthotoluquinoléine.



L'amidoorthotoluquinoléine s'acétyle facilement avec un mélange d'acide acétique cristallisable et d'anhydride acétique. Quand le liquide est décoloré, on verse dans l'eau, et rend alcalin au moyen de l'ammoniaque. Le produit séparé est alors recristallisé dans l'alcool et finalement dans l'eau bouillante. On a alors des petites aiguilles d'un éclat soyeux et fusibles à 187°. Les sels qu'il forme avec les acides sont incolores; les acides dilués et bouillants le saponifient assez facilement.

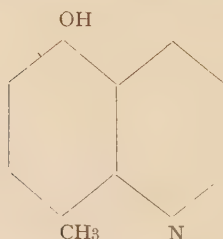
L'analyse a donné:

0,186 gr. ont donné 0,4485 gr. d'acide carbonique et 0,108 gr. d'eau.

0,1235 gr. ont donné 15,4 cc³ d'azote à 11° et une pression barométrique de 724 mm.

	Théorie pour	Expérience
	$\begin{array}{c} \text{C}_9 \text{H}_5 \text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{H} \\ \text{CO CH}_3 \end{cases} \end{array}$	
C	72,0 %	71,63 %
H	6,0 »	6,40 »
N	14,0 »	14,06 »

Ana-oxyorthotoluquinoléine.

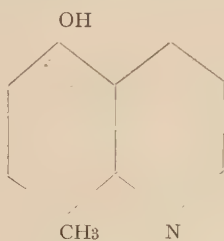


L'oxyorthotoluquinoléine s'obtient assez difficilement au moyen du dérivé amidé. Pour le préparer on dissout 15,8 gr. du dérivé amidé dans 300 à 400 cc³ d'eau et 30 cc³ d'acide chlorhydrique d'une densité de 1,19 et à la solution bien refroidie on ajoute 100 cc³ d'une solution normale de nitrite de

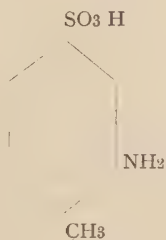
soude; le liquide rouge se décolore. On le chauffe jusqu'à ce que le dérivé diazoïque soit complètement décomposé.

Le liquide brun-foncé est additionné d'acétate de soude, le précipité rouge-brun est traité par de la soude caustique diluée et froide, il reste un goudron noir, on filtre et on sépare le dérivé oxy libre au moyen de l'acide acétique; il se sépare sous forme de précipité rose. Cette purification est répétée une seconde fois. Le produit ainsi obtenu peut être employé pour la préparation du dérivé nitroso, mais on n'arrive pas à le faire cristalliser. Il est bon de le transformer en chlorhydrate et de recristalliser ce dernier une ou deux fois en présence d'acide chlorhydrique. Le phénol libre mis en liberté de son chlorhydrate au moyen de l'acétate de soude se présente sous forme de précipité blanc cristallin. Dans l'alcool dilué il cristallise en aiguilles incolores qui sont fusibles à 262—263° pourvu qu'on les chauffe très rapidement. Le produit se noircit déjà si on le laisse quelques temps à une température d'environ 240°.

Suivant son mode d'obtention la constitution de cette oxytoluquinoléine doit sûrement être le suivant:



et elle doit par conséquent être identique avec celle que M-Herzfeld¹⁾ a obtenu en transformant l'acide orthotoluidine sulfonique.



¹⁾ Herzfeld, Berliner Berichte 17 p. 905 et 1550.

en dérivé quinoléique et fondant ce dernier avec la potasse caustique, ou bien en fondant avec la potasse le dérivé sulfoné de l'orthotoluquinoléine obtenu en sulfonant cette base avec de l'acide sulfurique fumant à une température de 135—140°.

M. Herzfeld indique pour son produit le point de fusion 245—248°. Cette différence dans les points de fusion s'explique sans doute par la différente manière de chauffer. En chauffant la substance lentement dans un tube capillaire elle se noircit déjà au-dessus de 220° et on ne remarque jamais de point de fusion net. Si par contre la substance est introduite dans un bain d'une température d'environ 240° et chauffé rapidement, elle perd toujours à 262—263° en noircissant.

L'oxytoluquinoléine préparée d'après les indications de M. Herzfeld, a été comparée avec celle obtenue au moyen du dérivé amidé. Son point de fusion a aussi été trouvé à 262—263°, comme propriétés et réactions, les deux produits ne se distinguent en rien.

Dans le brevet de la maison anciennement Meister, Lucius et Bruening à Höchst s Mein¹⁾ la même oxyorthotoluquinoléine est décrite comme étant fusible à 238°.

L'analyse a donné :

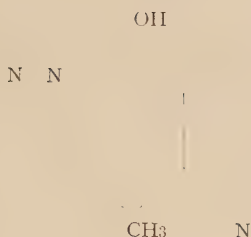
0,1592 gr. ont donné 13 cc³ d'azote à une température de 22° et une pression de 740 mm.

Théorie pour		Expérience
C ₉ H ₅ N	OH	
	CH ₃	
N	8,81 %	8,96 %

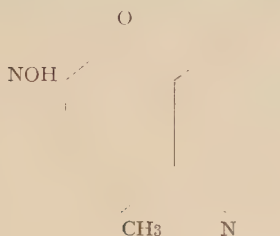
En combinant l'oxytoluquinoléine avec le chlorure de diazobenzol il se forme un dérivé oxyazoïque rouge, insoluble dans l'eau, soluble dans les alcalis; cristallisant dans l'alcool en aiguilles rouges fusibles à 138—139°.

La constitution est sans doute la suivante :

¹⁾ Brevet allemand N° 29,123 du 9 juin 1883; voir : G. Schultz, Chemie des Steinkohlentheers, I. p. 619 et P. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrikation p. 184.



Orthotoluquinoléine-3-4-quinone 3 oxime.

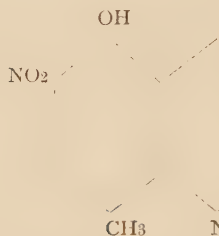


Cette oxime se prépare de la manière suivante :

On dissout une molécule d'oxytoluquinoléine dans une molécule d'acide sulfurique dilué, à cette solution on ajoute alors en refroidissant une molécule de nitrite de soude. Au bout de quelque temps il se sépare un précipité jaune-brun. On le filtre, le dissout dans peu d'eau et l'oxime libre est alors séparée au moyen de l'acétate de soude. Recristallisée dans le chloroforme elle se montre sous forme de petits cristaux microscopiques d'une couleur brune et qui se décomposent vers 200°. Elle est soluble dans les dissolvants usuels, dans l'eau elle se dissout un peu avec une couleur jaune. Comme orthooxime elle forme des laques insolubles avec les métaux lourds et elle se fixe sur la fibre mordancée, sur mordant de fer elle donne une nuance verte.

Un second essai fait depuis avec plus de substance a fourni l'oxime sous forme de feuilles jaune-brun. Elle cristallise bien dans l'alcool ou dans l'acide acétique un peu dilué.

Para-nitro-ana-oxy-orthotoluquinoléine.



Ce produit se forme facilement lors de l'oxydation de l'oxime correspondante avec le ferricyanure de potassium. On opère absolument de même que pour les dérivés nitrés déjà décrits.

Le produit cristallise dans l'alcool sous forme d'aiguilles oranges fusibles à 181°--182°.

Contrairement à l'oxime dont il dérive, ce produit ne tire pas sur les mordants métalliques.

L'analyse a donné :

0,1668 gr. ont fourni 20 cc³ d'azote à 19° et une pression de 749 mm.

Théorie pour		Expérience
C ₉ NH ₄	CH ₃	
	OH	
	NO ₂	
N	13,72 %	13,59 %

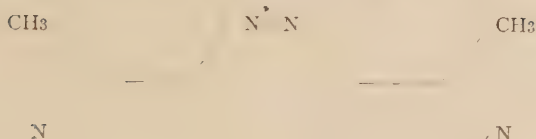
L'analyse a donné :

0,2387 gr. ont fourni 0,5583 gr. d'acide carbonique et 0,0914 gr. d'eau.

0,1297 gr. ont fourni 16,8 cc³ d'azote à une température de 12° et une pression de 730 mm.

Théorie pour		Expérience
C ₉ H ₄ N	NOH	
	O	
	CH ₃	
C	63,83 %	63,41 %
H	4,25 »	4,26 »
N	14,89 »	14,76 »

Azo-orthotoluquinoléine.



En essayant de réduire l'ananitrorthotoluquinoléine au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique, le liquide s'est d'abord coloré en rouge comme dans la réduction au moyen de l'acide acétique, mais bientôt il s'est séparé une substance sous forme de petites aiguilles rouges qui s'est trouvée être le chlorhydrate d'un corps non identique avec l'amido-orthotoluquinoléine, vu que la base libre est absolument insoluble dans l'eau. Le rendement de ce chlorhydrate a été très mauvais, comme il est pour ainsi dire absolument insoluble dans l'acide chlorhydrique froid tant soit peu concentré, il était probable qu'on arriverait à un meilleur rendement en réduisant en présence de beaucoup d'acide chlorhydrique, vu que le produit une fois formé et ne pouvant pas se tenir en solution, se déroberait ainsi à l'action réductrice du fer.

En prenant les proportions suivantes le rendement a été assez bon.

On dissout 12 gr. de nitroorthotoluquinoléine dans 100 cc³ d'eau et 40 cc³ d'acide chlorhydrique concentré.

Dans ce liquide on ajoute peu à peu 10 gr. de limailles de fer en remuant très souvent. Bientôt le chlorhydrate se sépare. Après quelques heures on filtre, dans ce cas il reste à peu près 4 grammes du chlorhydrate brut. Pour le purifier, on opère de la manière suivante: On le dissout à l'ébullition dans l'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau; le liquide rouge est filtré bouillant, et par refroidissement il se sépare de longues aiguilles rouges du chlorhydrate.

Ce produit n'est cependant pas encore complètement pur; pour l'avoir tout à fait pur il faut répéter cette opération encore deux ou trois fois. Cette purification n'entraîne pas de grandes pertes vu que la presque totalité du chlorhydrate se sépare par refroidissement.

Pour séparer la base de ce chlorhydrate on le dissout dans l'acide chlorhydrique, on y ajoute beaucoup d'eau on fait bouillir, puis on ajoute encore de l'ammoniaque. Le sel qui a déjà été dissocié en partie par l'eau est alors complètement décomposé. Comme à froid la base se sépare sous forme de gélatine jaune il est bon de la précipiter au bouillon afin de faciliter la filtration.

Le produit ainsi obtenu est très peu soluble dans l'alcool froid, la solution alcoolique bouillante le dépose sous forme de petites aiguilles rouges. Il est aussi très peu soluble dans l'alcool, la benzine et le chloroforme bouillants, absolument insoluble dans l'eau bouillante.

L'acide acétique cristallisable le dissout en quantité assez notable, à froid il y est peu soluble. Il en cristallise en aiguilles orangées fusible à 260° . Ses sels sont très facilement décomposables, son chlorhydrate se distingue par sa grande tendance à cristalliser. Il est pour ainsi dire insoluble dans l'acide chlorhydrique pas tout à fait concentré, même à chaud il est encore peu soluble et ne s'y dissout bien qu'à l'ébullition.

Suivant son mode de formation ce corps aurait pu être un produit de réduction de l'amidotoluquinoléine. Mais beaucoup de faits parlent contre cette admission. Un produit hydré de l'amidotoluquinoléine ne pourrait guère avoir une couleur orange. En outre devrait il contenir un groupe amide diazotable; le produit jaune n'en contient pas.

On verra tout à l'heure que le même corps orange se forme encore à côté d'un autre produit si dans la réduction de la nitroorthotoluquinoléine on emploie moins de réducteur que ne le demande la théorie pour obtenir le dérivé amidé. D'après cela le corps en question ne peut donc être qu'un produit de réduction intermédiaire entre le dérivé amidé.

L'analyse en effet concorde avec la formule du dérivé azoïque correspondant.

0,1388 gr. ont donné 0,5606 gr. de CO₂

et 0,0942 gr. d'eau.

0,2637 gr. ont donné 0,7471 gr. d'acide carbonique

et 0,1255 gr. d'eau.

0,3031 gr. ont donné 48 cc₃ d'azote à 11,5 °

et une pression barométrique de 740 mm.

Théorie pour

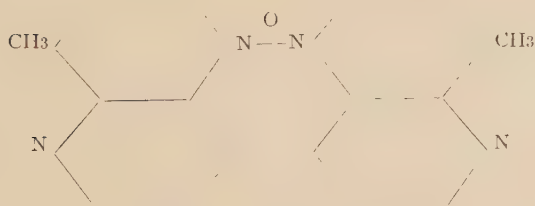
Expérience



C	76,92 %	76,91 %	77,13 %
H	5,13	5,26	5,28
N	17,95	18,34	—

Remarque: Il a été fait un essai de réduction du dérivé azoïque en question un moyen du sel d'étain en solution chlorhydrique. Comme produit de réduction on a pu séparer l'amidoorthotoluquinoléine du point de fusion de 143 °. A côté il s'est encore formé un autre produit jaune insoluble dans l'eau et non encore étudié.

Azoxy-orthotoluquinoléine.



L'Azoorthotoluquinoléine n'est pas le seul produit qui se forme à côté du dérivé amidé lors de la réduction de la nitroorthotoluquinoléine au moyen du fer et de l'acide chlorhydrique.

L'azoorthotoluquinoléine brute contient en effet encore une très petite quantité d'un autre produit qui lui est enlevé par la recristallisation dans l'acide chlorhydrique. Les eaux

mères du chlorhydrate d'azotoluquinoléine donnent avec l'ammoniaque un précipité gélatineux qui se compose en petite partie du dérivé azoïque et d'un autre corps assez facilement soluble dans l'alcool chaud, insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique pas par trop dilué.

L'amidotoluquinoléine ayant été séparée du produit de réduction en l'extrayant en solution alcaline par l'eau bouillante, le résidu insoluble dans l'eau devait donc contenir la plus grande quantité du second produit de réduction. Ce résidu contenant tout le fer a donc été extrait à l'alcool bouillant et en effet a-t-on pu séparer une certaine quantité du nouveau produit qui cependant n'a pas pu être obtenu à l'état pur.

Pour préparer plus de ce produit on a donc été obligé d'avoir recours à un autre moyen. Supposant que ce corps qui est jaune-clair constituait l'azoxyorthotoluquinoléine on devait donc l'obtenir par une réduction très ménagée de la nitroorthotoluquinoléine. En effet on obtient un bon résultat de la manière suivante :

On dissout 12 gr. de nitroorthotoluquinoléine dans environ 400 cc³ d'eau et 40 cc³ d'acide chlorhydrique concentré.

En remuant tout le temps on ajoute de la limaille de fer, bientôt il sépare un précipité cristallin d'une couleur rouge.

De temps en temps on prend quelques gouttes de ce liquide et on les chauffe avec de la potasse ou de la soude alcoolique. Tant qu'on remarque la coloration rouge-fuchsine due à la présence de la nitrotoluquinoléine on continue à secouer le mélange. Dès que cette coloration ne se produit plus on décante du fer en excès et on ramène le liquide rouge à environ 1 litre. Ce moment arrive quand environ 6 gr. de fer ont été consommé, la réduction en dérivé amidé exigerait à peu près 8 gr. de fer. Comme à côté il se dégage toujours un peu d'hydrogène, ces données parlent beaucoup en faveur de la formation de dérivés azoïques ou azoxy.

Par l'addition d'eau au produit de la réaction il se forme une gelée jaune-orange provenant sans doute de la dissociation des chlorhydrates des produits de réduction. Après

avoir filtré on ajoute au liquide chauffé de l'ammoniaque jusqu'à ce que le précipité jaune formé en premier lieu devienne vert par suite de la précipitation du fer; ensuite on rajoute de l'acide pour redissoudre le fer, après avoir filtré on reprend le précipité par l'eau bouillante pour lui enlever le dérivé amidé. Le résidu est ajouté au premier précipité et ce mélange est extrait avec de l'acide chlorhydrique dilué de son volume d'eau. Les cristaux qui se séparent à froid se composent du chlorhydrate d'azo pas encore tout à fait pur. Les eaux mères chlorhydriques sont précipitées à l'ébullition par un alcali. Le précipité est coloré en brun par suite d'un peu de fer qu'il contient, on le filtre, le lave et l'extrait à l'alcool bouillant. Le produit séparé est encore recristallisé une ou deux fois dans ce même dissolvant. Il se sépare sous forme de gelée jaune-clair qui se compose de longues aiguilles microscopiques.

Le point de fusion est situé à 201° . Assez facilement soluble dans les dissolvants ordinaires le produit est insoluble dans l'eau, qui dissocie ses sels. Son chlorhydrate est assez peu soluble dans l'acide chlorhydrique concentré, facilement dans l'acide chlorhydrique moyennement concentré.

Par refroidissement de la solution dans l'acide dilué chaud il se sépare en une masse d'une couleur jaune-serin qui se compose d'aiguilles excessivement fines; au bout de deux à trois semaines ces aiguilles fines disparaissent en se transformant en aiguilles épaisses ayant une couleur plus foncée.

D'après l'analyse ce corps doit être considéré comme azoxyorthotoluquinoléine.

0,1595 gr. ont donné 0,4275 gr. d'acide carbonique 0,1938 gr. ont donné 0,5233 gr. d'acide carbonique et 0,0874 gr. d'eau.

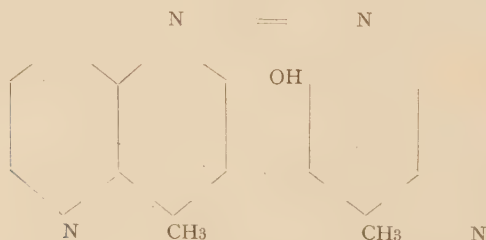
0,2124 gr. ont donné 32,8 cc⁸ d'azote à 20° et une pression de 742 mm.

Théorie pour		Expérience		
$\begin{array}{c} \text{C}_9 \text{ H}_5 \text{ N} \begin{array}{l} \nearrow \text{N} \nearrow \\ \searrow \text{CH}_3 \end{array} \begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \end{array} \text{N} \text{---} \text{N} \text{ H}_5 \text{ C}_9 \\ \text{CH}_3 \end{array}$		I	II	III
C	73,17 %	73,64	73,08	—
H	4,84	—	5,01	—
N	17,07	—	—	17,24

La transformation de l'azoxy ou de l'azoorthotoluquinoléine en amidotoluquinoléine n'a pas réussi en employant différents réducteurs, mais malgré cela les corps en question doivent quand même être des dérivés azoïques. Le dérivé azoxy donne une réaction qui est caractéristique pour une série de produits de ce genre.

En le chauffant avec environ dix parties d'acide sulfurique concentré à une température de 110 - 115° il se produit une transposition moléculaire analogue à celle que MM. Wallach et Belli ¹⁾ ont observé en chauffant l'azoxybenzol avec l'acide sulfurique. Le dérivé azoxy se transforme en un dérivé oxyazo qui est soluble dans les alcalis, grâce à la présence du groupe hydroxyle.

La solution sulfurique qui est d'abord rouge jaune passe au rouge violacé, on verse dans l'eau et on neutralise avec la soude caustique; il se sépare alors un produit floconneux d'une couleur brune qui a probablement la constitution.

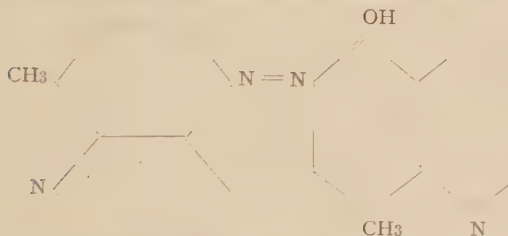


Il est vrai que ce produit ne se dissout pas dans les alcalis aqueux, tandis qu'il se dissout facilement dans la soude alcoolique avec une belle couleur rouge. L'unique hydroxyle

¹⁾ Berliner Berichte 13 p. 525.

contenu dans ce produit basique et à poids moléculaire élevé ne suffit sans doute pas pour le rendre soluble dans les alcalis caustiques aqueux.

L'expérience a démontré que l'isomère de ce corps préparé



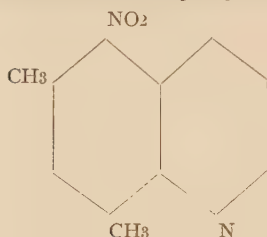
au moyen du dérivé diazoïque de l'amidoorthotoluquinoléine et de l'oxoorthotoluquinoléine se comporte absolument de la même manière.

Les deux produits décrits doivent donc surement être considérés comme azoxy et azotoluquinoléine. Ce qu'il y a de plus étonnant dans leur formation, c'est qu'ils se soient produits en solution acide, tandis que d'ordinaire les dérivés de ce genre ne prennent naissance que par la réduction alcaline ménagée des dérivés nitrés. Jusqu'à présent cette formation de dérivé azoïque en solution acide n'a encore jamais été observée.¹⁾

J'ai essayé d'obtenir d'autres dérivés azoïques de la série quinoléique en soumettant des nitroquinoléines, des nitrotoluquinoléines et la nitroxyloquinoléine au même traitement que la nitroorthotoluquinoléine, dans aucun cas la formation de dérivé azoïque n'a pu être constatée.

¹⁾ Ce fait n'est cependant pas sans analogie; ainsi a-t-on déjà remarqué la formation d'azobenzol lors de la préparation industrielle de l'aniline en réduisant la nitrobenzine au moyen du fer en présence d'acide chlorhydrique

Ana-nitro-méta-xyloquinoléine.



Pour nitrer la xyloquinoléine obtenue avec la métoxy-lidine asymétrique on opère de la manière suivante. On dissout :

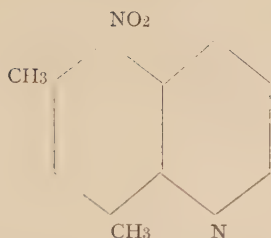
50 gr. de métoxyloquinoléine dans 200 gr. d'acide sulfurique concentré.

Cette solution est additionnée peu à peu d'un mélange de 23 cc³ d'acide nitrique d'une densité de 1,39 et de 50 cc d'acide sulfurique.

Si la réaction élève trop la température on refroidit un peu; pour compléter la réaction il est bon de chauffer pendant environ une heure au bain marie. Le produit de la réaction est alors versé dans beaucoup d'eau et cette solution ainsi obtenue est neutralisée avec le carbonate de soude. Il se sépare un précipité jaune-clair cristallin; on le lave jusqu'à ce que les eaux mères ne soient plus alcalines. Le produit ainsi obtenu constitue de la nitroxyloquinoléine pour ainsi dire chimiquement pure, il possède de suite le même point de fusion que le produit plusieurs fois recristallisé. Le rendement est de 98—99 % du rendement qu'exige la théorie. Cristallisé dans l'alcool dilué il forme de très longues aiguilles jaunâtres dont le point de fusion est situé à 107—108°.

La nitroxyloquinoléine est soluble dans les dissolvants usuels, peu soluble dans l'eau chaude, pour ainsi dire insoluble dans l'eau froide. Elle se volatilise un peu avec les vapeurs d'eau; ses sels bien cristallisés se dissolvent facilement avec de l'eau. Elle ne forme pas d'iodométhylate.

On verra tout à l'heure qu'il lui revient sûrement la formule de constitution suivante :



Comme la nitroorthotoluquinoléine elle contient donc aussi le groupe nitro en para vis-à-vis d'un groupe méthyle, mais malgré cela elle ne donne pas la réaction caractéristique avec la potasse alcoolique, la présence du groupe méthyle en ortho paraît donc entraver cette réaction.

L'analyse a donné :

0,2544 gr. ont donné 0,6109 gr. d'acide carbonique et 0,1198 gr. d'eau.

0,2474 gr. ont donné 30,6 cc³ d'azote à une température de 12° et une pression barométrique de 728,5 mm.

Théorie pour		Expérience
$\text{C}_9 \text{H}_4 \text{N} \begin{cases} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{cases}$		
C	65,34 %	65,49 %
H	4,95	5,24
N	13,86	14,06

En ce qui concerne la constitution de cette nitroxyloquinoléine elle doit être un dérivé ananitré vu qu'elle prend aussi naissance si on chauffe la nitrométaxylidine



avec l'acide sulfurique la glycérine et l'acide picrique. La nitroxyldine en question ne peut évidemment que donner un dérivé quinoléique de la formule



La nitroxyldine nécessaire a été préparée suivant les indications de MM. Noelling et Collin en partant d'une métaoxyldine asymétrique tout à fait pure. Pour la transformer en nitroxyloquinoléine on a employé les proportions suivantes :

On chauffe un mélange de
 20 gr. de nitroxyldine,
 48 gr. de glycérine,
 40 gr. d'acide sulfurique,
 4 gr. d'acide picrique,

jusqu'à disparition de la nitroxyldine ; le produit de la réaction est séparé et purifié absolument comme cela a été décrit pour les différentes nitrotoluidines.

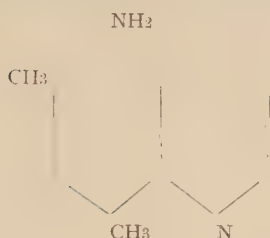
Cristallisé dans l'alcool le produit forme des aiguilles jaunâtres fusibles à 107—108° qui ne se distinguent en rien du produit obtenu par nitration. Il a encore été identifié avec le produit obtenu par nitration au moyen de son dérivé amidé et acétylamidé.

L'analyse a donné :

0,1792 gr. ont donné 22,6 cc³ d'azote à 18° et une pression de 726 mm.

Théorie pour		Expérience
$\text{C}_9 \text{H}_7 \text{N} \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \\ \text{NO}_2 \end{array}$		
N	13,86 %	13,92 %

Ana-amido-méta-xyloquinoléine.



L'anaamidométaxyloquinoléine se forme très facilement en réduisant le dérivé nitré au moyen du fer et de l'acide acétique ou encore avec le sel d'étain et l'acide chlorhydrique. Dans le premier cas le produit amidé a été séparé en l'extrayant en solution neutre ou faiblement alcaline au moyen de l'eau bouillante, dans le second cas il a été séparé au moyen d'un alcali après avoir précipité l'étain. Le produit ainsi obtenu forme des longues aiguilles jaune-paille, son point de fusion est situé au dessus de 90°. Comme ce produit fondait très peu nettement on a essayé de le purifier de toutes les manières, toujours le point de fusion est resté peu net. Par saponification de son dérivé acétylique au moyen de l'acide sulfurique dilué et recristallisation du produit séparé au moyen de l'ammoniaque on l'obtient sous forme de longues aiguilles fusibles à 91°.

Assez difficilement soluble dans l'eau chaude, elle ne se dissout que très peu dans l'eau froide et est assez facilement soluble dans les dissolvants ordinaires. Les sels monacides sont rouges, les sels biacides sont incolores.

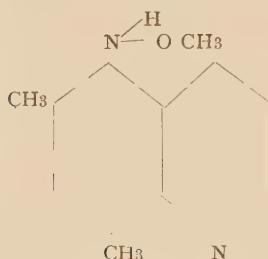
L'analyse à donné :

0,2238 gr. ont donné 0,6255 gr. d'acide carbonique et 0,1411 gr. d'eau;

0,1446 gr. ont donné 21 cc³ d'azote et 16° et une pression barométrique de 735 mm.

Théorie pour		Expérience
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_9 \text{H}_4 \text{N} \text{---} \text{CH}_3 \\ \\ \text{NH}_2 \end{array} $		
C	76,74 %	76,23 %
H	6,98 »	7,00 »
N	16,08 »	16,36 »

Acétyle-ana-amido-méta-xyloquinoléine.



L'acétylation se fait de la manière ordinaire en dissolvant l'amidoxyloquinoléine dans peu d'acide acétique cristallisable et ajoutant de l'anhydride acétique jusqu'à décoloration du liquide rouge. La solution est versée dans l'eau et le précipité qui se forme neutralisé avec de l'ammoniaque est recristallisé dans l'eau bouillante. Le dérivé acétylique s'obtient alors en aiguilles blanches fusibles à 201°. Il est très peu soluble dans l'eau froide, plus dans l'eau chaude, facilement dans l'alcool. Avec les acides il forme des sels incolores.

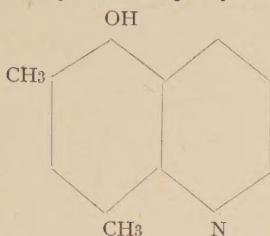
L'analyse a donné :

0,2117 gr. ont donné 0,5639 gr. d'acide carbonique et 0,1254 gr. d'eau;

0,2816 gr. ont donné 33 cc³ d'azote à 11° et une pression barométrique de 727 mm.

Théorie pour		Expérience
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \diagup \\ \text{C}_9 \text{ H}_4 \text{ N} \begin{array}{l} \diagdown \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \diagdown \text{CO CH}_3 \end{array} \end{array} \end{array} $		
C	72,89 %	72,65 %
H	6,54 »	6,9 »
N	13,08 »	13,36 »

Ana-oxy-méta-xyloquinoléine.



L'oxyxyloquinoléine a été préparé au moyen du dérivé amidé correspondant. On dissout une molécule d'amidoxyloquinoléine dans trois molécules d'acide chlorhydrique dilué et on additionne à cette solution rouge une molécule de nitrite de soude. Le liquide qui est devenu presque incolore est alors chauffé à l'ébullition et devient d'abord brun, mais finalement il prend une couleur jaune-clair. On évapore à un petit volume et on ajoute encore de l'acide chlorhydrique concentré. Le chlorhydrate du dérivé oxy se sépare alors sous forme de précipité cristallin jaune. On filtre, le précipité est redissous dans peu d'eau chaude et la solution de nouveau additionnée d'acide chlorhydrique; par refroidissement le chlorhydrate cristallise en aiguilles jaunes. Pour en séparer le dérivé oxy libre on le dissout à chaud dans peu d'eau et on neutralise avec de l'ammoniaque, l'oxy se précipite sous forme de petits cristaux blancs. Il est recristallisé dans le chloroforme dans lequel il est peu soluble à froid, il forme des petites tablettes fusibles à 197° — 198° . Peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau chaude, facilement dans l'alcool, peu dans la benzine. Il sublime sans décomposition en petites aiguilles blanches. Il forme des sels avec les alcalis caustiques et avec les acides. Son chlorhydrate qui cristallise en aiguilles jaunes se distingue par son peu de solubilité dans l'acide chlorhydrique.

L'analyse a donné:

0,2383 gr. ont donné 0,6685 gr. d'acide carbonique et 0,1293 gr. d'eau;

0,2364 gr. ont donné 18 cc³ d'azote à 12° et une pression de 726 mm.

Théorie pour		Expérience
C ₉ H ₄ N	CH ₃	
	CH ₃	
	OH	
C	76,30 %	76,51 %
H	6,36 »	6,03 »
N	8,09 »	8,39 »
